الدليل في الكيمياء

الكيمياء الكهربية



الدكتور

محمد إسماعيل علي الدرملي







العلم والإيمان للنشر والتوزيع

الدليل في الكيمياء

الكيمياء الكهربية

الدكتور

محمد إسماعيل علي الدرملي

دار العلم والإيمان للنشر والتوزيع

دار الجديد للنشر والتوزيع

540.25

ا.م

محمد إسماعيل علي الدرملي ،.

الدليل في الكيمياء: الكيمياء الكهربية / محمد اسماعيل علي الدرملي .- ط1.- دسوق:

دار العلم والإيمان للنشر والتوزيع، دار الجديد للنشر والتوزيع

92 ص ؛ 17.5 × 24.5سم .

تدمك : 4- 624– 308 – 977 – 978

1. الكيمياء – أدلة

أ - العنوان .

رقم الإيداع : 28016.



الناشر : دار العلم والإيمان للنشر والتوزيع

دسوق - شارع الشركات- ميدان المحطة – بجوار البنك الأهلي المركز

E- elelm_aleman2016@hotmail.com & elelm_aleman@yahoo.com

mail:

الناشر : دار الجديد للنشر والتوزيع

تجزءة عزوز عبد الله رقم 71 زرالدة الجزائر

E-mail: dar_eldjadid@hotmail.com

2018



الفصل الأول
الكيمياء الكهربائية

دراسة العلاقة بين الطاقة الكيميائية والطاقة الكهربائية وكيفية تحويل أحدهما إلى الآخر .

تعتبر جميع التفاعلات الكيميائية كهربائية على المستوى الذري بحيث يمكن القول بأن كل الكيمياء هي عبارة عن كيمياء كهربائية. وفي هذا الجزء تعني الكيمياء الكهربائية بدراسة محاليل الالكتروليتات، والظواهر التي تحدث عند غمس إلكترودات (أقطاب) في هذه المحاليل.

وينشأ عن حركة شحنة كهربائية في موصل أو محلول - مهما كان نوعها- تيار كهربائي، وتختلف طبيعة الجسم المشحون طبقا لما إذا كان الموصل الكهربائي معدني (metallic)، أيوني، أو غازي . ففي الفلزات تكون حركة التيار الكهربائي عبارة عن الإلكترونات ، وفي المحاليل أو مصهور الأملاح تكون عبارة عن هجرة الأيونات الموجبة أو السالبة – بينما في الغازات ، تتحرك كل من الأيونات والإلكترونات .

وترتبط دراسة الكيمياء الكهربية بالتوصيل الأيوني في المحاليل، ومصهور الأملاح.

التـآكـل:

التآكل هو التلف الذي يصيب الفلزات تدريجيا كالتفتت أو التحول إلى أكاسيد (مثل صدأ الحديد) أو مركبات أخرى هشة نتيجة لتعرضها لعوامل طبيعية أو لمواد كيميائية مختلفة.

ويمكن تقسيم التآكل من حيث طبيعته إلى قسمين هما التآكل الكيميائي و التآكل الكهروكيميائي.

ودراسة ظاهرة التآكل له أهميه كبرى من النواحي الثلاث التالية :

أ- فمن الناحية الاقتصادية تتمثل في تقليل الفاقد من المواد المعدنية المعرضة للتآكل مثل أنابيب البترول والمياه، والخزانات المعدنية، والأجزاء المعدنية المكونة للآلات، السفن والكباري، والمباني البحرية وغيرها ....

ب- تحقيق الأمان للإمكانات والبنايات التي إذا تعرضت للتآكل قد تنهار محدثة عواقب وخيمة وكوارث,

مثال ذلك أواني الضغط العالي ، الغلايات Boilers ، الحاويات المعدنية للمواد المشعة، ريش التوربينات ، توصيلات الكباري المعدنية ، مكونات الطائرات وغيرها .

ج- حماية مخزون العالم من المعادن التي قد تفقد عن طريق التآكل ، وبالتالي المحافظة على المخزون من الطاقة و الماء المستخدمين في إعادة تصنيع و تشكيل ما فقد من معادن .

العوامل التي تؤثر على تآكل المعادن :

1- نوع المعدن .

2- درجة نقاوة الفلز .

3- طبيعة الطبقة المتكونة .

4- طبيعة الوسط .

5- المواد الذائبة .

طرق الوقاية من التآكل :

1- اختبار الفلز المناسب للوسط .

2- إزالة الإجهادات .

3- الطلاء .

أنواع التآكل :

1- التآكل المنظم (أو العام) Unform (General) Corrosion

2- التآكل الثاقب Pitting Corrosion

3- التآكل بإزالة الخارصين أو التآكل الجزئي

Dezincification and Parting

4- تآكل حدود الحبيبات المعدنية Integranular Corrosion

5-التشقق Cracking

تعريف المثبطات وأهميتها

Definition and importance of inhibitors

المثبطات inhibitors عبارة عن مواد كيميائية عند إضافتها بكميات بسيطة للوسط الأكآل المتصل مع المعدن أو السبيكة تقلل من معدل التآكل corrosion rate بواسطة إعاقة كل من العملية المصعدية anodic process أو العملية المهبطية cathodic process.

تقسم المثبطات لأقسام وفقاً لما يلي :

1- طبيعية عملها action:

مثبطات مصعدية anodic inhibitors

مثبطات مهبطية cathodic inhibitors

2- ميكانيكية عملها mechanism of action :

مسممات تصاعد الهيدروجين hydrogen evolution poisons ، كاسحة للتآكل scavengers ، مثبطات بخارية vapour phase ومثبطات مدمصة adsorption inhibitors وتُمثل المثبطات المدمصة الجزء الأكبر من أنواع المواد المثبطة للتآكل.

تعتبر المحاليل المائية للأحماض من أكثر الأوساط الأكالة و معدل تدمير أو تآكل المعادن في هذه الأوساط عالي جدا خاصة عندما تكون نواتج التآكل ذائبة .

واختيار المثبطات يعتمد على نوع الحمض ، تركيزه ، درجة الحرارة وسرعة الجريان وذوبان المواد العضوية أو غير العضوية أو كلاهما الموجودة بكميات مناسبة و كذلك على نوع المعدن .

بوجه عام



فإن استخدام المثبطات يوفر وسيلة رخيصة و سهلة التطبيق و ذات فعالية في الحد من التآكل .

المثبطات الآمنة save inhibitors :

تستخدم المثبطات من سنوات عديدة لحماية المعادن التي يجب أن تحتفظ بخواصها الكيميائية والفيزيائية لفترة زمنية طويلة. وتستخدم كثير من المركبات العضوية والمركبات غير العضوية للحد من التآكل، لكن نظراً لكون معظم هذه المركبات مصنعة كيميائياً ولذلك غالية وتعتبر خطرة على حياة الكائنات والبيئة وعموماً تستخدم المركبات العضوية المحتوية على ذرة كبريت، فوسفور أو نيتروجين كمثبطات للتآكل ذات كفاءة . ومع ذلك فإن استخدام هذه محدود لأنها تزيد من خطر التلوث .

ومن المهم جداً أن تكون المركبات المختارة المستخدمة كمثبطات للتآكل من المركبات الرخيصة والآمنة . وقد استبدلت الكرومات حديثا بمثبطات بيئية مثل أملاح الزنك ، فوسفات الكالسيوم ، أو المركبات ذات المنشأ الطبيعي مثل : العسل – قشر الليمون – البرتقال – الحنا – الصبار – بول الإبل ....

طرق قياس معدل التآكل :

1- طرق كيميائية :

1- طريقة الفقد في الوزن Weight loss method (WLM)

وهي الطريقة التقليدية والأكثر كفاءة لتعيين معدل التآكل للمعادن ويتبع فيها الآتي :

تنظف العينة وتُجلى polished بإستخدام أوراق صنفرة emery paper تتدرج من الخشن إلى الناعم.

تغسل العينة جيداً بالماء ثم يزال ماعليها من دهون باستخدام مذيب مناسب مثل الأسيتون ثم تجفف.

توزن العينة بدقة ويحدد مساحة سطحها .

تغمر العينة كلها في المحلول المسبب للتآكل بحيث يغطي المحلول كامل سطح العينة، وتترك لمدة معينة.

تزال العينة من المحلول وتنظف لإزالة نواتج التآكل من على السطح ثم تجفف ويعاد وزنها بدقة.

يحسب معدل التآكل من قسمة الفوارق في الوزنين قبل وبعد التآكل على مساحة سطح العينة A مدة غمرها في المحلول

Rate = W1 - W2 / A × t∞ gm.cm-2mint-1

قياس حجم الهيدروجين المتصاعد:

Hydrogen evolution measurements (HEM)

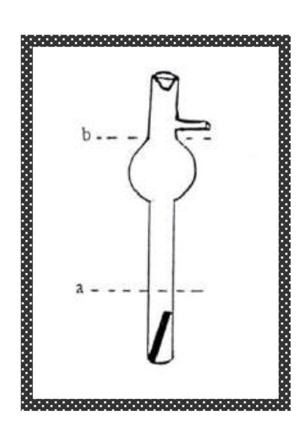
يوضح الشكل (1) الخلية المستخدمة في الدراسة الكيميائية والتي لها نفس الشكل الذي وضعه ميليوس Mylius يصل الحجم الكلي للخلية "a" إلى 50 مل، حيث يجمع الغاز المتصاعد من الذراع الجانبي "A" بواسطة خرطوم بولي ايثيلين مرن يوصل بسحاحة لجمع الغاز المتصاعد شكل (2).

تثبت خلية التفاعل عند العنق (b) على حامل، وتستخدم في الدراسة الكيميائية أقطاب ذات شكل اسطواني حيث يوزن القطب النظيف والمعالج سطحه كما وصف سابقاً ويتم تعيين مساحة العينة قبل الدراسة، ثم تغمر العينة في المحلول تحت الدراسة،

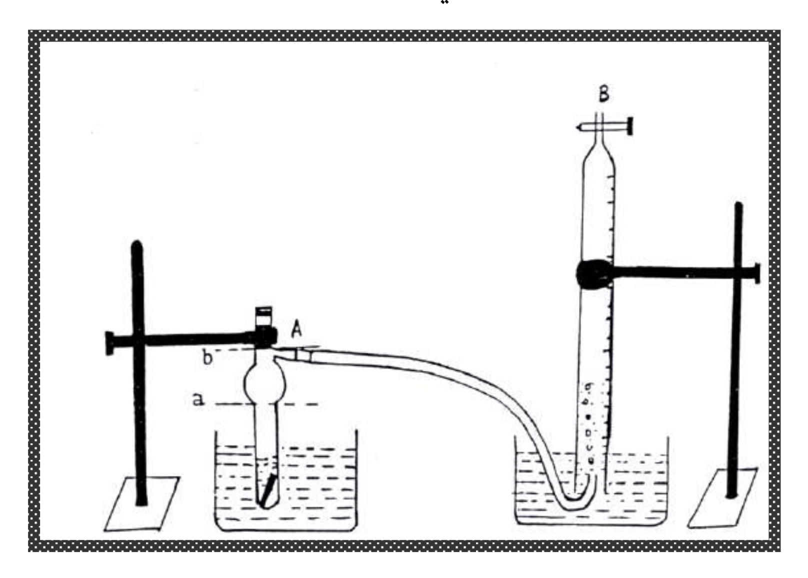
حيث يتم مباشرة رصد حجم الهيدروجين المتصاعد كدالة للزمن ومنها يتم حساب حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة (مل. سم -2 دقيقة -1).

2- طرق كهروكيميائية:

تستخدم طريقتان وهي قياسات استقطاب الجهد الحركي والقياسات الطيفية للمعاوقة الكهروكيميائية.



شكل (1) : خلية ميليوس المستخدمة في الدراسة الكيميائية



شكل (2) : النظام المستخدم في الدراسة الكيميائية

التجربة الأولى:

دراسة تثبيط تآكل الحديد في الوسط الحمضي باستخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد والفقد في الوزن:

خطوات العمل:

يحضر 100 مل من حمض الكبريتيك(H_2SO_4) 2 مولار بطريقة التخفيف.

تغسل خلية ميليوس جيداً بالماء المقطر ُثم بقليل من الحمض المحضر ثم يوضع بها حمض الكبريتيك المحضر بدقة ثم تغطى.

توضع الخلية في حمام مائي درجة حرارته 27 °م (درجة حرارة الغرفة)، ثم توصل الخلية بسحاحة مدرجة (50مل) بواسطة الذراع A عن طريق خرطوم البولي ايثيلين.

يترك المحلول داخل الحمام المائي لمدة 10 دقائق حتى يأخذ المحلول درجة الحرارة المطلوبة.

تصنفر العينة باستخدام ورق الصنفرة الأكثر خشونة ثم الأقل خشونة بالتدريج وفي اتجاه واحد حتى يصبح سطح العينة ناعماً متجانساً، ثم تغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالأسيتون وتجفف بتيار من الهواء البارد.

توزن العينة وليكن وزنها الابتدائي (W_1) ثم تقاس أبعادها باستخدام الورنية ثم تعين مساحة العينة المستخدمة باستخدام العلاقة:

$A = 2\pi r^2 + 2\pi r L$

حيث: r نصف قطر العينة.

L طول العينة و π النسبة التقريبية 3.14.

توضع العينة في الخلية بهدوء وتغطى الخلية سريعاً مع تشغيل ساعة الإيقاف لحساب الزمنt.

يعين حجم الهيدروجين المتصاعد بعد كل 5 دقائق وتوضع النتائج في جدول كالآتي:

حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة (V/A)	حجم الهيدروجين المتصاعد(V)	الزمن t

بعد مرور 70 دقيقة يسكب المحلول وتزال العينة من المحلول بهدوء ثم تغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالأسيتون وتجفف، ويعين الزمن النهائي ($t\infty$) وهو الزمن الذي يتم عنده فصل العينة من المحلول، ثم توزن العينة بعد التأكد من جفافها وليكن الوزن بعد إجراء التجربة(W2).

يحسب معدل تآكل العينة باستخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد برسم العلاقة بين حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة كمحور صادي مع الزمن كمحور سيني، ومن ميل الخط المستقيم نحصل على معدل التآكل R بوحدات . ml. cm-2.mint-1

يحسب معدل التآكل باستخدام طريقة الفقد في الوزن بوحدات 1- 2-gm. cm mint. باستخدام العلاقة:

$$R' = W1 - W2 / A \times t\infty$$

التجربة الثانية:

دراسة تثبيط تآكل الحديد في الوسط الحمضي باستخدام مركب ثيوسمي كاربازايد بطريقتي قياس حجم الهيدروجين المتصاعد والفقد في الوزن.

خطوات العمل:

يحضر 100 مل من حمض الكبريتيك 2 مولار بطريقة التخفيف والمحتوى على 3-10×2 مولار من مركب ثيوسمي كاربازايد وتستخدم الطريقة التالية في التحضير:

بعد التخفيف $M' \times V' = M \times V$ قبل التخفيف للحمض

$$4 \times V = 2 \times 100$$

$V= 2 \times 100 / 4 = 50\ ml$

بعد التخفيف $M' \times V' = M \times V$ قبل التخفيف للمثبط

$0.1 \times V = 2 \times 10^{-3} \times 100$

$V=2 \times 10^{-3} \times 100 / 0.1 = 2\ ml$

حيث يضاف 50 مل من حمض الكبريتيك ذو تركيز 4 مولار إلى قليل من الماء المقطر في دورق قياسي سعته 100 مل ثم تضاف إليه 2 مل من المثبط ذو تركيز 0.1 مولار ثم يكمل للعلامة.

تغسل خلية ميليوس جيداً ثم يوضع بها محلولالحمض المحضر مع المثبط بدقة ثم تغطى.

توضع الخلية في حمام مائي درجة حرارته 27 °م (درجة حرارة الغرفة)، ثم توصل الخلية بسحاحة مدرجة (50مل) بواسطة الذراع A عن طريق خرطوم البولي ايثيلين.

يترك المحلول داخل الحمام المائي لمدة 10 دقائق حتى يأخذ المحلول درجة الحرارة المطلوبة.

تصنفر العينة باستخدام ورق الصنفرة الأكثر خشونة ثم الأقل خشونة بالتدريج وفي اتجاه واحد حتى يصبح سطح العينة ناعماً متجانساً، ثم تغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالأسيتون وتجفف بتيار من الهواء البارد.

توزن العينة وليكن وزنها الابتدائي (W1) ثم تقاس أبعادها باستخدام الورنية ثم تعين مساحة العينة المستخدمة باستخدام العلاقة:

$$A = 2\pi r L + 2\pi r2$$

حيث: r نصف قطر العينة.

L طول العينة و π النسبة التقريبية 3.14.

توضع العينة في الخلية بهدوء وتغطى الخلية سريعاً مع تشغيل ساعة الإيقاف لحساب الزمنt.

يعين حجم الهيدروجين المتصاعد بعد كل 5 دقائق وتوضع النتائج في جدول كالآتي:

حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة (V/A)	حجم الهيدروجين المتصاعد (V)	الزمن t

بعد مرور 70 دقيقة يسكب المحلول وتزال العينة من المحلول بهدوء ثم تغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالأسيتون وتجفف، ويعين الزمن النهائي ($t\infty$) وهو الزمن الذي يتم عنده فصل العينة من المحلول، ثم توزن العينة بعد التأكد من جفافها وليكن الوزن بعد إجراء التجربة (W2) .

يحسب معدل تآكل العينة باستخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد برسم العلاقة بين حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة كمحور صادي مع الزمن كمحور سيني، ومن ميل الخط المستقيم نحصل على معدل التآكل R° بوحدات ml. cm-2.mint-1 .

يحسب معدل التآكل باستخدام طريقة الفقد في الوزن بوحدات 1- 2-gm . cm mint. باستخدام العلاقة:

R°' = W1 –W2 / A × t∞

تحسب نسبة التثبيط كما يلي:

في حالة استخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد: (Inh.%) = R - R° /R ×100 Inhibition %

في حالة استخدام طريقة الفقد في الوزن:

(Inh.%) = R′ - R′° /R′ ×100   Inhibition %

ملحوظة :

في حالة الدقة في العمل فإن قيم نسبة التثبيط باستخدام الطريقتين لا بد أن تكون متساوية أو على الأقل متقاربة جداً.

التجربة الثالثة

دراسة تآكل الألومنيوم في الوسط القاعدي باستخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد والفقد في الوزن.

خطوات العمل:

يحضر 100 مل من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) 2 مولار بطريقة التخفيف.

تغسل خلية ميليوس جيداً ثم يوضع بها محلول الهيدروكسيد المحضر بدقة ثم تغطى.

توضع الخلية في حمام مائي درجة حرارته 27 °م (درجة حرارة الغرفة)، ثم توصل الخلية بسحاحة مدرجة (50مل) بواسطة الذراع A عن طريق خرطوم البولي ايثيلين.

يترك المحلول داخل الحمام المائي لمدة 10 دقائق حتى يأخذ المحلول درجة الحرارة المطلوبة.

تصنفر العينة باستخدام ورق الصنفرة الأكثر خشونة ثم الأقل خشونة بالتدريج وفي اتجاه واحد حتى يصبح سطح العينة ناعماً متجانساً، ثم تغسل بالماء المقطر ثم بالأسيتون وتجفف بتيار من الهواء البارد.

توزن العينة وليكن وزنها الابتدائي (W1) ثم تقاس أبعادها باستخدام الورنية ثم تعين مساحة العينة المستخدمة باستخدام العلاقة:

$$A = 2\pi r L + 2\pi r^2$$

حيث: r نصف قطر العينة.

L طول العينة و π النسبة التقريبية 3.14.

توضع العينة في الخلية بهدوء وتغطى الخلية سريعاً مع تشغيل ساعة الإيقاف لحساب الزمنt.

يعين حجم الهيدروجين المتصاعد بعد كل 5 دقائق وتوضع النتائج في جدول كالآتي:

حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة (V/A)	حجم الهيدروجين المتصاعد (V)	الزمن t

بعد مرور 70 دقيقة يسكب المحلول وتزال العينة من المحلول بهدوء ثم تغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالأسيتون وتجفف، ويعين الزمن النهائي ($t\infty$) وهو الزمن الذي يتم عنده فصل العينة من المحلول، ثم توزن العينة بعد التأكد من جفافها وليكن الوزن بعد إجراء التجربة(W2).

يحسب معدل تآكل العينة باستخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد برسم العلاقة بين حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة كمحور صادي مع الزمن كمحور سيني، ومن ميل الخط المستقيم نحصل على معدل التآكل R بوحدات . ml. cm-2.mint-1

يحسب معدل التآكل باستخدام طريقة الفقد في الوزن بوحدات gm. cm-2. mint-1

باستخدام العلاقة:

$R^{o\prime} = W1 - W2 / A \times t\infty$

التجربة الرابعة:

دراسة تثبيط تآكل الألومنيوم في الوسط القاعدي باستخدام مركب ثيوسمي كاربازايد بطريقتي قياس حجم الهيدروجين المتصاعد والفقد في الوزن.

خطوات العمل:

يحضر 100 مل من هيدروكسيد الصوديوم 2 مولار بطريقة التخفيف والمحتوي على 3-10×2 مولار من مركب ثيوسمي كاربازايد وتستخدم الطريقة التالية في التحضير:

بعد التخفيف $M'\times V' = M\times V$ قبل التخفيف للقاعدة

$4\times V = 2\times 100$

$V = 2\times 100 / 4 = 50$ ml

بعد التخفيف $M'\times V' = M\times V$ قبل التخفيف للمثبط

$0.1 \times V = 2 \times 10^{-3} \times 100$

$V = 2 \times 10^{-3} \times 100 / 0.1 = 2\ ml$

حيث يضاف 50 مل من هيدروكسيد الصوديوم ذو تركيز 4 مولار إلى قليل من الماء المقطر في دورق قياسي سعته 100 مل ثم تضاف إليه 2 مل من المثبط ذو تركيز 0.1 مولار ثم يكمل للعلامة.

تغسل خلية ميليوس جيداً ثم يوضع بها محلول القاعدة مع المثبط المحضر بدقة ثم تغطى.

توضع الخلية في حمام مائي درجة حرارته 27 °م (درجة حرارة الغرفة)، ثم توصل الخلية بسحاحة مدرجة (50مل) بواسطة الذراع A عن طريق خرطوم البولي ايثيلين.

يترك المحلول داخل الحمام المائي لمدة 10 دقائق حتى يأخذ المحلول درجة الحرارة المطلوبة.

تصنفر العينة باستخدام ورق الصنفرة الأكثر خشونة ثم الأقل خشونة بالتدريج وفي اتجاه واحد حتى يصبح سطح العينة ناعماً متجانساً،

ثم تغسل بالماء المقطر ثم بالأسيتون وتجفف بتيار من الهواء البارد.

توزن العينة وليكن وزنها الابتدائي (W1) ثم تقاس أبعادها باستخدام الورنية ثم تعين مساحة العينة المستخدمة باستخدام العلاقة:

$r\ \ L +\ \ 2\pi\ r2\ \ \ A = 2\pi$

حيث: r نصف قطر العينة.

L طول العينة و π النسبة التقريبية 3.14.

توضع العينة في الخلية بهدوء وتغطى الخلية سريعاً مع تشغيل ساعة الإيقاف لحساب الزمنt.

يعين حجم الهيدروجين المتصاعد بعد كل 5 دقائق وتوضع النتائج في جدول كالآتي:

حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة (V/A)	حجم الهيدروجين المتصاعد (V)	الزمن t

بعد مرور 70 دقيقة يسكب المحلول وتزال العينة من المحلول بهدوء ثم تغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالأسيتون وتجفف، ويعين الزمن النهائي ($t\infty$) وهو الزمن الذي يتم عنده فصل العينة من المحلول، ثم توزن العينة بعد التأكد من جفافها وليكن الوزن بعد إجراء التجربة(W2).

يحسب معدل تآكل العينة باستخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد برسم العلاقة بين حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة كمحور صادي مع الزمن كمحور سيني، ومن ميل الخط المستقيم نحصل على معدل التآكل R^{o} بوحدات ml. cm2. mint .

يحسب معدل التآكل باستخدام طريقة الفقد في الوزن بوحدات gm. cm2. mint باستخدام العلاقة:

$$R^{o\prime} = W1 - W2 / A \times t\infty$$

تحسب نسبة التثبيط كما يلي:

في حالة استخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد:

$(Inh.\%) = R - R° /R \times 100$ Inhibition %

في حالة استخدام طريقة الفقد في الوزن:

$(Inh.\%) = R' - R'° /R' \times 100$ Inhibition %

ملحوظة :

في حالة الدقة في العمل فإن قيم نسبة التثبيط باستخدام الطريقتين   لا بد أن تكون متساوية أو على الأقل متقاربة جداً.

التجربة الخامسة:

دراسة تثبيط تآكل الحديد في الوسط الحمضي باستخدام بول الإبل (مثبط طبيعي) بطريقتي قياس حجم الهيدروجين المتصاعدوالفقد في الوزن:

خطوات العمل:

يحضر 100 مل من حمض الكبريتيك(H_2SO_4)2 مولار بطريقة التخفيف والمحتوي على(v/v)%10من بول الإبل وتستخدم الطريقة التالية في التحضير:

بعد التخفيف $M' \times V' = M \times V$ قبل التخفيف للحمض.

$$4 \times V = 2 \times 100$$

$$V = 2 \times 100 / 4 = 50 \text{ ml}$$

حيث يضاف 50 مل من حمض الكبريتيك ذو تركيز 4 مولار إلى قليل من الماء المقطر في دورق قياسي سعته 100 مل ثم تضاف إليه10مل من المثبط ثم يكمل للعلامة.

تغسل خلية ميليوس جيداً ثم يوضع بها حمض الكبريتيك المحضر بدقة ثم تغطى.

توضع الخلية في حمام مائي درجة حرارته 27 °م (درجة حرارة الغرفة)، ثم توصل الخلية بسحاحة مدرجة (50مل) بواسطة الذراع A عن طريق خرطوم البولي ايثيلين. يترك المحلول داخل الحمام المائي لمدة 10 دقائق حتى يأخذ المحلول درجة الحرارة المطلوبة.تصنفر العينة باستخدام ورق الصنفرة الأكثر خشونة ثم الأقل خشونة بالتدريج وفي اتجاه واحد حتى يصبح سطح العينة ناعماً متجانساً،

ثم تغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالأسيتون وتجفف بتيار من الهواء البارد.

توزن العينة وليكن وزنها الابتدائي (W1) ثم تقاس أبعادها باستخدام الورنية ثم تعين مساحة العينة المستخدمة باستخدام العلاقة:

$$A = 2\pi r L + 2\pi r2$$

حيث: r نصف قطر العينة.

L طول العينة و π النسبة التقريبية 3.14.

توضع العينة في الخلية بهدوء وتغطى الخلية سريعاً مع تشغيل ساعة الإيقاف لحساب الزمنt.

يعين حجم الهيدروجين المتصاعد بعد كل 5 دقائق وتوضع النتائج في جدول كالآتي.

حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة (V/A)	حجم الهيدروجين المتصاعد (V)	الزمن t

9. بعد مرور 70 دقيقة يسكب المحلول وتزال العينة من المحلول بهدوء ثم تغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالأسيتون

وتجفف، ويعين الزمن النهائي ($t\infty$) وهو الزمن الذي يتم عنده فصل العينة من المحلول، ثم توزن العينة بعد التأكد من جفافها وليكن الوزن بعد إجراء التجربة(W2).

يحسب معدل تآكل العينة باستخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد برسم العلاقة بين حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة كمحور صادي مع الزمن كمحور سيني، ومن ميل الخط المستقيم نحصل على معدل التآكل R° بوحدات ml. cm-2. mint-1 .

يحسب معدل التآكل باستخدام طريقة الفقد في الوزن بوحدات gm. cm-2. mint-1 باستخدام العلاقة:

$$R^{\circ\prime} = W1 - W2 / A \times t\infty$$

تحسب نسبة التثبيط كما يلي:

في حالة استخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد:

$$(Inh.\%) = R - R^{\circ} / R \times 100 \quad Inhibition\ \%$$

في حالة استخدام طريقة الفقد في الوزن:

$$(Inh.\%) = R' - R'^{\circ} / R' \times 100 \ Inhibition\ \%$$

خطوات العمل:

يحضر 100 مل من هيدروكسيد الصوديوم 2 مولار بطريقة التخفيف والمحتوي على 15%(v/v) من مستخلص نبات النيم وتستخدم الطريقة التالية في التحضير:

بعد التخفيف $M' \times V'$ = $M \times V$ قبل التخفيف للقاعدة

$4 \times V = 2 \times 100$

$V = 2 \times 100 / 4 = 50$ ml

حيث يضاف 50 مل من هيدروكسيد الصوديوم ذو تركيز 4 مولار إلى قليل من الماء المقطر في دورق قياسي سعته 100 مل ثم تضاف إليه 15 مل من المثبط ثم يكمل للعلامة.

تغسل خلية ميليوس جيداً ثم يوضع بها هيدروكسيد الصوديوم المحضر بدقة ثم تغطى.

توضع الخلية في حمام مائي درجة حرارته 27 °م (درجة حرارة الغرفة)، ثم توصل الخلية بسحاحة مدرجة (50مل) بواسطة الذراع A عن طريق خرطوم البولي ايثيلين.

يترك المحلول داخل الحمام المائي لمدة 10 دقائق حتى يأخذ المحلول درجة الحرارة المطلوبة.

تصنفر العينة باستخدام ورق الصنفرة الأكثر خشونة ثم الأقل خشونة بالتدريج وفي اتجاه واحد حتى يصبح سطح العينة ناعماً متجانساً، ثم تغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالأسيتون وتجفف بتيار من الهواء البارد.

توزن العينة وليكن وزنها الابتدائي (W1) ثم تقاس أبعادها باستخدام الورنية ثم تعين مساحة العينة المستخدمة باستخدام العلاقة:

$$A = 2\pi r L + 2\pi r^2$$

حيث: r نصف قطر العينة.

L طول العينة و π النسبة التقريبية 3.14.

توضع العينة في الخلية بهدوء وتغطى الخلية سريعاً مع تشغيل ساعة الإيقاف لحساب الزمنt.

يعين حجم الهيدروجين المتصاعد بعد كل 5 دقائق وتوضع النتائج في جدول كالآتي.

حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة (V/A)	حجم الهيدروجين المتصاعد (V)	الزمن t

بعد مرور 70 دقيقة يسكب المحلول وتزال العينة من المحلول بهدوء ثم تغسل بالماء المقطر ثم بالأسيتون وتجفف، ويعين الزمن النهائي ($t\infty$) وهو الزمن الذي يتم عنده فصل العينة من المحلول،

ثم توزن العينة بعد التأكد من جفافها وليكن الوزن بعد إجراء التجربة(W2) .

يحسب معدل تآكل العينة باستخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد برسم العلاقة بين حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة كمحور صادي مع الزمن كمحور سيني، ومن ميل الخط المستقيم نحصل على معدل التآكل R° بوحدات ml. cm-2. mint-1 .

يحسب معدل التآكل باستخدام طريقة الفقد في الوزن بوحدات gm. cm-2. -1 mint باستخدام العلاقة:

$$R°' = W1 - W2 / A \times t\infty$$

تحسب نسبة التثبيط كما يلي:

في حالة استخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد:

$$(Inh.\%) = R - R° / R \times 100 \text{Inhibition } \%$$

في حالة استخدام طريقة الفقد في الوزن:

$(Inh.\%) = R' - R'^{\circ} / R' \times 100$ Inhibition %

دراسة تأثير تركيز الحمض على معدل تآكل الحديد

خطوات العمل:

يحضر 100 مل من حمض الكبريتيك بتراكيز مختلفة (0.5، 1.5،1.0، 2.0) مولار بطريقة التخفيف.

تغسل خلية ميليوس جيداً ثم يوضع بها حمض الكبريتيك 0.5 مولار المحضر بدقة ثم تغطى.

توضع الخلية في حمام مائي درجة حرارته 27 °م (درجة حرارة الغرفة)، ثم توصل الخلية بسحاحة مدرجة (50مل) بواسطة الذراع A عن طريق خرطوم البولي ايثيلين.

يترك المحلول داخل الحمام المائي لمدة 10 دقائق حتى يأخذ المحلول درجة الحرارة المطلوبة.

تصنفر العينة باستخدام ورق الصنفرة الأكثر خشونة ثم الأقل خشونة بالتدريج وفي اتجاه واحد حتى يصبح سطح العينة ناعماً متجانساً، ثم تغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالأسيتون وتجفف بتيار من الهواء البارد.

توزن العينة وليكن وزنها الابتدائي (W1) ثم تقاس أبعادها باستخدام الورنية ثم تعين مساحة العينة المستخدمة باستخدام العلاقة:

$$A = 2\pi r L + 2\pi r^2$$

حيث: r نصف قطر العينة.

L طول العينة و π النسبة التقريبية 3.14.

توضع العينة في الخلية بهدوء وتغطى الخلية سريعاً مع تشغيل ساعة الإيقاف لحساب الزمنt.

يعين حجم الهيدروجين المتصاعد بعد كل 5 دقائق وتوضع النتائج في جدول كالآتي:

حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة (V/A)	حجم الهيدروجين المتصاعد (V)	الزمن t

بعد مرور 70 دقيقة يسكب المحلول وتزال العينة من المحلول بهدوء ثم تغسل بالماء المقطر ثم بالأسيتون وتجفف، ويعين الزمن النهائي ($t\infty$) وهو الزمن الذي يتم عنده فصل العينة من المحلول، ثم توزن العينة بعد التأكد من جفافها وليكن الوزن بعد إجراء التجربة(W2) .

يحسب معدل تآكل العينة باستخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد برسم العلاقة بين حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة كمحور صادي مع الزمن كمحور سيني، ومن ميل الخط المستقيم نحصل على معدل التآكل R بوحدات . ml. cm-2. mint-1

يحسب معدل التآكل باستخدام طريقة الفقد في الوزن بوحدات 1- .2-gm. cm mint باستخدام العلاقة:

R' = W1 –W2 / A × t∞

تكرر الخطوات من 2- الحمض ومعدل التآكل.

التجربة الثامنة:

دراسة تأثير درجات الحرارة على معدل تآكل الحديد في الوسط الحمضي.

خطوات العمل:

يحضر 100 مل من حمض الكبريتيك 0.5 مولار بطريقة التخفيف.

تغسل خلية ميليوس جيداً ثم يوضع بها حمض الكبريتيك المحضر بدقة ثم تغطى.

توضع الخلية في حمام مائي درجة حرارته 30 °م (درجة حرارة الغرفة)،

ثم توصل الخلية بسحاحة مدرجة (50مل) بواسطة الذراع A عن طريق خرطوم البولي ايثيلين.

يترك المحلول داخل الحمام المائي لمدة 10 دقائق حتى يأخذ المحلول درجة الحرارة المطلوبة.

تصنفر العينة باستخدام ورق الصنفرة الأكثر خشونة ثم الأقل خشونة بالتدريج وفي اتجاه واحد حتى يصبح سطح العينة ناعماً متجانساً، ثم تغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالأسيتون وتجفف بتيار من الهواء البارد.

توزن العينة وليكن وزنها الابتدائي (W1) ثم تقاس أبعادها باستخدام الورنية ثم تعين مساحة العينة المستخدمة باستخدام العلاقة:

$$A = 2\pi r L + 2\pi r2$$

حيث: r نصف قطر العينة.

L طول العينة و π النسبة التقريبية 3.14.

توضع العينة في الخلية بهدوء وتغطى الخلية سريعاً مع تشغيل ساعة الإيقاف لحساب الزمنt.

يعين حجم الهيدروجين المتصاعد بعد كل 5 دقائق وتوضع النتائج في جدول كالآتي:

حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة (V/A)	حجم الهيدروجين المتصاعد (V)	الزمن T

بعد مرور 70 دقيقة يسكب المحلول وتزال العينة من المحلول بهدوء ثم تغسل بالماء المقطر ثم بالأسيتون وتجفف، ويعين الزمن النهائي ($t\infty$) وهو الزمن الذي يتم عنده فصل العينة من المحلول، ثم توزن العينة بعد التأكد من جفافها وليكن الوزن بعد إجراء التجربة(W2) .

يحسب معدل تآكل العينة باستخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد برسم العلاقة بين حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة كمحور صادي مع الزمن كمحور سيني، ومن ميل الخط المستقيم نحصل على معدل التآكل R بوحدات . ml. cm-2. mint-1

يحسب معدل التآكل باستخدام طريقة الفقد في الوزن بوحدات gm. cm-2 . mint-1 باستخدام العلاقة:

$$R' = W1 - W2 / A \times t\infty$$

تعاد نفس خطوات التجربة ولكن عند درجات الحرارة المختلفة (40، 50 ،60)°م.

استنتجي العلاقة بين درجة الحرارة ومعدل التآكل.

التجربة التاسعة:

دراسة الإستقطاب المصعدي والمهبطي لقطب الألمونيوم في الوسط القاعدي في وجود وغياب 0.2 مولار من مركب ثيوسمي كاربازايد

تستخدم في هذه الدراسة خلية الإستقطاب الموضحة في الشكل (3), وهي عبارة عن دورق زجاجي مستدير متعدد الفتحات ذو سعة 500 مل, واستخدمت الفتحات المتعددة لإدخال القطب العامل working electrode والقطب الإضافي Auxillary electrode وذلك عبر وصلات زجاجية محكمة لإغلاق الزجاج المصنفر, وقد عزل القطب الإضافي بوضعه داخل أنبوبة مستقلة ومفصولة عن المحلول بواسطة قطع من الزجاج الملبّد glassSintered لضمان الفصل بين نواتج التفاعل لكل من المصعد والمهبط.

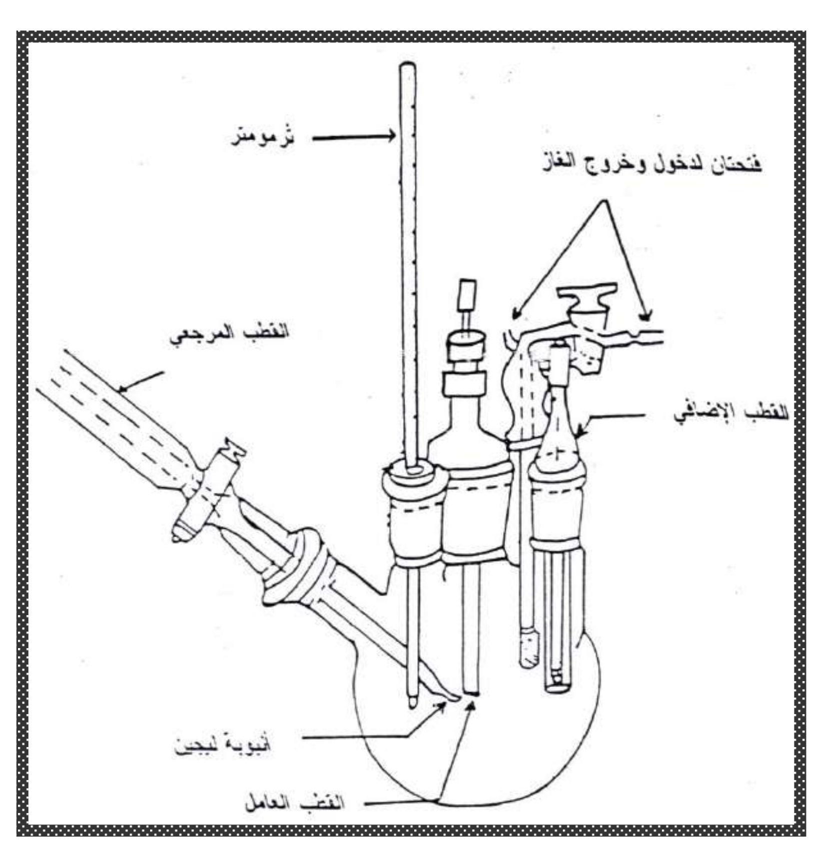
كما احتوت على فتحتين لدخول وخروج النيتروجين النقي وفتحة لإدخال أنبوبة ليجن, وسمحت هذه الترتيبات بالمرونة اللازمة لضبط أنبوبة ليجن الشعرية عن القطب المرجعي Reference electrode والذي ضبط بالنسبة للقطب تحت الدراسة.

ولإجراء قياسات الإستقطاب فإن المتطلبات الرئيسية لخلية الإستقطاب هي:

أن تكون الخلية محكمة الغلق.

تجنب وجود فتحات أو أجزاء مشحمة.

أن تسمح الخلية بضبط المصعد بحيث يمكنه أخذ الوضع المناسب له من أنبوبة ليجن, لأن وضعها قريباً جداً من القطب العامل يؤدي إلى حجب التيار عن القطب, أمّا إذا وُضعت أبعد من اللازم فقد تظهر مقاومة ملحوظة, أو نقص مفاجىء في الجهد IR يضاف إلى قيم جهود الاستقطاب المقاسة.



فتحتان لدخول وخروج الغاز   القطب الإضافي   أنبوبة ليجين   القطب العامل

القطب الإضافي   القطب المرجعي   ترمومتر

شكل (3) : الخلية المستخدمة في قياس الاستقطاب

أولاً- دراسة الإستقطاب المصعدي والمهبطي لمعدن الألمونيوم في محلول 2 مولارمن هيدروكسيدالصوديوم:

خطوات العمل:

تغسل الخلية جيدا وتملأ بحوالي 250 مل من محلول 2 مولار من هيدروكسيد الصوديوم المحضر بطريقة التخفيف.

يغسل قطب الألمونيوم ويصنفر باستخدام ورق صنفرة المتدرج من الأكثر خشونة إلى الأكثر نعومة في اتجاه دائري, ثم يغسل بالماء المقطرعدة مرات ثم بالأسيتون ثم يجفف بواسطة تيار من الهواء البارد, من ثم يُعيّن قطر القطب2r ومنه تحسب مساحة القطب.(A= Л r2 (cm2

يوضع القطب في خلية الإستقطاب وتوضع الخلية في مثبت لدرجة الحرارة عند 27 °م (أي درجة حرارة الغرفة), ثم يمرر تيار من غاز النيتروجين لمدة نصف ساعة , وفي هذه الأثناء توصل الخلية بالدائرة الكهربائية المكونة من مثبت الجهد والتيار وقطب الكالوميل القياسي .

تضبط قطبية مثبت الجهد عند القيمة 200- مللي فولت, ثم تُزاد تدريجياً في الاتجاه السالب (المهبطي) كل 20 مللي فولت وذلك بضبط زمن التغيير بحيث لا يتجاوز الثانية الواحدة وتؤخذ قراءة التيار المقابلة للجهد المثبت وتوضع النتائج في جدول كالتالي:

log i	كثافة التيار المقاس i	الجهد E

وبعد أخذ أكبر قدر من القراءات في الاتجاه السالب, يعاد ضبط قطبية مثبت الجهد عند 200- مللي فولت ثم تؤخذ القراءات في الإتجاه الموجب (المصعدي) كل 20 مللي فولت وتؤخذ قيمة التيار المقابلة لقيمة الجهد المثبت ثم توضع النتائج في جدول كما سبق.

ترسم العلاقة بين قيم E و log i المقاسة (حيث i= كثافة التيار= التيار/ المساحة) فنحصل على منحنيين أحدهما يمثل الإستقطاب المصعدي والآخر يمثل الإستقطاب المهبطي.

يرسم مماس للمنحنى المصعدي والمهبطي ثم يحسب ميل المماس للمنحنى في الإتجاه الموجب ويمثل ثابت تافل في الاتجاه المصعدي (ba), بينما ميل المماس في الاتجاه السالب يمثل ثابت تافل في الاتجاه المهبطي(bc).

ثانياً- دراسة الإستقطاب المصعدي والمهبطي لقطب الألمونيوم في الوسط القاعدي في وجود 3-10×2 مولار من مركب ثيوسمي كربازايد:

خطوات العمل:

يتم تحضير المحلول كما يلي:

بعد التخفيف $M' \times V'$ = $M \times V$ قبل التخفيف للقاعدة

$4 \times V = 2 \times 250$

$V = 2 \times 250 / 4 = 125$ ml

بعد التخفيف $M' \times V'$ = $M \times V$ قبل التخفيف للمثبط

$0.1 \times V = 2 \times 10\text{-}3 \times 250$

$V = 2 \times 10\text{-}3 \times 250 / 0.1 = 5$ ml

حيث يضاف 125 مل من هيدروكسيد الصوديوم ذو تركيز 4 مولار إلى حوالي 100 مل من الماء المقطر في دورق قياسي سعته 250 مل ثم تضاف بالماصة 5 مل من المثبط ذو تركيز 0.1 مولار ثم يكمل للعلامة بواسطة الماء المقطر.

تكرر الخطوات السابقة المذكورة في الجزء الأول من التجربة وتعين قيمة ba' و bc' في وجود المثبط.

قارني بين قيم ثوابت تافل في وجود وغياب المثبط في الوسط القاعدي المدروس, فإذا كانت قيم ثوابت تافل في الحالتين متساوية تقريبا فإن عملية التثبيط تتم بدون تغيير في ميكانيكية التفاعل.

التجربة العاشرة:

دراسة الإستقطاب المصعدي والمهبطي لقطب الحديد في الوسط الحامضي في وجود وغياب 0.1 مولار من مركب ثيوسمي كاربازايد:

أولاً- دراسة الإستقطاب المصعدي والمهبطي لمعدن الحديد في محلول 0.5 مولار من حمض الكبريتيك:

خطوات العمل:

تغسل الخلية جيدا وتملأ بحوالي 250 مل من محلول 2 مولار من حمض H_2SO_4المحضر بطريقة التخفيف.

يغسل قطب الحديد ويصنفر باستخدام ورق صنفرة المتدرج من الأكثر خشونة إلى الأكثر نعومة في اتجاه دائري, ثم يغسل بالماء المقطر ثم بالأسيتون ثم يجفف بواسطة تيار من الهواء البارد, من ثم يُعيّن قطر القطب 2r ومنه تحسب مساحة القطب=

$A = \pi r^2 \ (cm^2)$

يوضع القطب في خلية الإستقطاب وتوضع الخلية في مثبت لدرجة الحرارة عند 27 °م (أي درجة حرارة الغرفة), ثم يمرر تيار من غاز النيتروجين لمدة نصف ساعة , وفي هذه الأثناء توصل الخلية بالدائرة الكهربائية المكونة من مثبت الجهد والتيار وقطب الكالوميل القياسي.

تضبط قطبية مثبت الجهد عند القيمة 200- مللي فولت, ثم تُزاد تدريجياً في الاتجاه السالب (المهبطي) كل 20 مللي فولت وذلك بضبط زمن التغيير بحيث لا يتجاوز الثانية الواحدة وتؤخذ قراءة التيار المقابلة للجهد المثبت وتوضع النتائج في جدول كالتالي:

log i	كثافة التيار المقاس i	الجهد E

وبعد أخذ أكبر قدر من القراءات في الاتجاه السالب, يعاد ضبط قطبية مثبت الجهد عند 200- مللي فولت ثم تؤخذ القراءات في الإتجاه الموجب (المصعدي) كل 20 مللي فولت وتؤخذ قيمة التيار المقابلة لقيمة الجهد المثبت ثم توضع النتائج في جدول كما سبق.

ترسم العلاقة بين قيم E و log i المقاسة (حيث i= كثافة التيار= التيار/ المساحة) فنحصل على منحنيين أحدهما يمثل الإستقطاب المصعدي والآخر يمثل الإستقطاب المهبطي.

يرسم مماس للمنحنى المصعدي والمهبطي ثم يحسب ميل المماس للمنحنى في الإتجاه الموجب ويمثل ثابت تافل في الاتجاه المصعدي (ba), بينما ميل المماس في الاتجاه السالب يمثل ثابت تافل في الاتجاه المهبطي(bc).

ثانياً- دراسة الإستقطاب المصعدي والمهبطي لقطب الحديد في الوسط الحامضي في وجود3-10×2 مولار من مركب ثيوسمي كربازايد:

خطوات العمل:

يحضر 100 مل من حمض الكبريتيك 2 مولار بطريقة التخفيف والمحتوي على 2×10^{-3} مولار من مركب ثيوسمي كاربازايد وتستخدم الطريقة التالية في التحضير:

بعد التخفيف $M'\times V' = M\times V$ قبل التخفيف للحمض

$4\times V = 2\times250$

$V= 2\times250 / 4 = 125$ ml

بعد التخفيف $M'\times V' = M\times V$ قبل التخفيف للمثبط

$0.1\times V = 2\times10^{-3}\times250$

$V=2\times10^{-3}\times250 / 0.1 = 5$ ml

حيث يضاف 125مل من حمض الكبريتيك ذو تركيز 4 مولار إلى قليل من الماء المقطر في دورق قياسي سعته 250 مل ثم تضاف إليه 5 مل من المثبط ذو تركيز 0.1 مولار ثم يكمل للعلامة.

تكرر الخطوات السابقة المذكورة في الجزء الأول من التجربة وتعين قيمة ba' و bc' في وجود المثبط.

قارني بين قيم ثوابت تافل في وجود وغياب المثبط في الوسط القاعدي المدروس, فإذا كانت قيم ثوابت تافل في الحالتين متساوية تقريبا فإن عملية التثبيط تتم بدون تغيير في ميكانيكية التفاعل.

التجربة الحادية عشرة:

تعيين النحاس بطريقة الترسيب المهبطي عند تيار ثابت.

نظرية التجربة:

ترسيب النحاس من محاليل تحتوي على كل من حمض الكبريتيك وحمض النيتريك المخفف.

التفاعلات المتوقع حدوثها تحت هذه الظروف هي:

عند المهبط:

$$Cu^{+2} + 2e \rightarrow Cu$$

$$2H^{+} + 2e \rightarrow H_2$$

2- عند المصعد:

$$4OH^{-} \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e$$

لذا فإن تركيز الحمض المستخدم كوسط لابد أن يكون كبيراً حتى يمكن ترسيب النحاس ترسيباً تاماً, وبمواصفات جيدة (تلافي تصاعد غاز الهيدروجين). كما أن إضافة حمض النيتريك تعطي أيون النترات الذي يعمل كمادة مانعة للإستقطاب المهبطي, حيث تتفاعل النترات مع أيونات الهيدروجين قبل تعادل الهيدروجين ويمنع تصاعده, وتحتاج هذه الخطوة إلى جهد أقل من الجهد اللازم لتصاعد غاز الهيدروجين. حيث يحدث التفاعل التالي:

$$NO_3^- + 10H^+ + 8e \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$$

حضري 100 مل من محلول كبريتات النحاسيك (1جم من كبريتات النحاس النقية ($CuSO_4.5H_2O$)

أضيفي بالترتيب 2 مل من حمض الكبريتيك المركز + 1 مل من حمض النيتريك المركز (سبق غليه أو إضافة قليل من اليوريا إلى الحمض المركز قبل الاستخدام للتخلص من أكسيد النيتروز الموجود عادة في حمض النيتريك)

أنقلي الخليط إلى بيكر سعته 150 مل الذي يمكن استخدامه كخلية تحليل.

نظفي الأقطاب بالتسخين في محلول يحتوي على (1مل نيتريك مركز: 1مل ماء) ثم اغسليها عدة مرات بالماء المقطر ثم أخيراً بالأسيتون لتجفيفها.

ضعي قطب المهبط في فرن لمدة تتراوح من 3-4 دقائق عند درجة 110°م ثم اتركيه في الهواء ليبرد لمدة دقائق (أو في مجفف) ثم عيني وزنه وليكن W1.

كوني خلية تحليل وتأكدي عند وضع الأقطاب أن يوضع المهبط في الطرف السالب من الخلية, والمصعد في الطرف الموجب للخلية مع استخدام مصدر للتيار (بطارية) لا تزيد قوتها عن 12 فولت.

تأكدي عند دوران قطب المصعد عدم وجود التماس بين القطبين عند التحريك.

اغمري الأقطاب داخل البيكر المحتوي على أيونات النحاسيك المراد ترسيبها مع التأكد من كون الأقطاب مغمورة داخل المحلول بشكل جيد (حوالي % 90منه).

اضبطي بسرعة الدوران للمصعد بحيث تكون عالية قليل بدون تطاير المحلول من خلية التحليل (البيكر).

اضبطي جهد الخلية عند قيمة للجهد من 3-4 فولت واضبطي المقاومة بحيث يكون التيار المار من 2-4 أمبير, ثم تابعي عملية الترسيب للنحاس حتى يختفي اللون الأزرق المميز لأيونات النحاسيك Cu+2 حيث تحتاج عملية الترسيب إلى زمن يساوي تقريبا ساعة.

خفضي قيمة التيار إلى 1 0.5 -أمبير, ثم اختبري تمام الترسيب بأخذ نقطة من المحلول ووضعها على زجاجة ساعة بها قليل من محلول مركز من يوديد البوتاسيوم مع نقطة نشا, في حالة تمام الترسيب وعدم وجود أيونات النحاسيك في الكشف يمكن اعتبار أن عملية ترسيب النحاس أصبحت كاملة.ثم أضيفي ماء مقطر بمقدار 0.5 سم واستمري في عملية التحليل الكهربي لمدة إضافية حوالي 15-20 دقيقة, ثم أوقفي دوران المصعد.

بدون قطع التيار أزيلي ببطء البيكر المحتوي على المحلول بعد الترسيب بسحبه إلى أسفل أو برفع الأقطاب إلى الأعلى ومباشرة اغسلي الأقطاب بواسطة الماء المقطر عدة مرات بدون لمسه أو هزه وذلك باستخدام زجاجة الغسيل باسقاط الماء من أعلى المهبط إلى أسفله, ويجب أن يتم ذلك مباشرة حتى لا يحدث إدمصاص للأيونات على سطح الراسب وبعد ذلك يمكن فصل التيار الكهربي.

ضعي بهدوء المهبط داخل بيكر يحتوي على الماء المقطر لمدة0.5 دقيقة ثم ارفعيه واغسليه بالأسيتون النقي لتخليصه من بقايا الماء.

ضعي القطب داخل فرن حرارته 100-110 °م لمدة 3-4 دقائق واتركيه يبرد في مجفف لمدة 10 دقائق ثم عيني وزنه W2.

احسبي وزن النحاس المترسب (W2-W1) =W وعيني ما يلي:

كمية الكهرباء (Q) المستخدمة في ترسيب النحاس من المعادلة:

$$W = eq.wt \times I \times t / 96500$$

حيث الوزن المكافيء للنحاس = الوزن الذري/2

عيني كفائة الترسيب:

$CuSO_4.5H_2O$ Cu

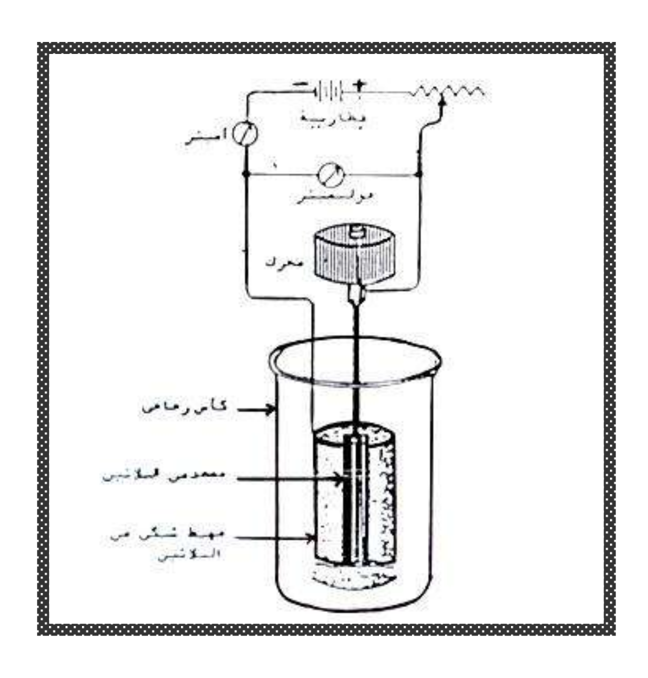
الوزن الذريالوزن الجزيئي

؟ الوزن المأخوذ

إذن وزن النحاس المترسب نظرياً(W')= (الوزن الذري للنحاس× الوزن المأخوذ)/الوزن الجزيئي لكبريتات النحاسيك.

وبذلك فإن كفاءة الترسيب = $100 \times (W' / W)$

للتأكد من وزن النحاس المترسب والذي سبق تعيينه في الخطوة (15) يتم إذابة النحاس الموجود على المهبط في محلول (1 مل حمض نيتريك: 1 مل ماء مقطر) ثم يغسل بالماء المقطر ثم يغلى القطب الناتج لمدة 5-10 دقائق في محلول محضر حديثا مكون من (1 مل حمض نيتريك: 1 مل ماء مقطر) ثم يغسل مرة اخرى بالماء المقطر ثم بالأسيتون ويوضع في فرن درجة حرارته 100-110 °م لمدة 5 دقائق ويترك ليبرد ثم يعين وزن القطب النقي. قارني بين في الحالتين.



بطارية

أمبير

محرك

فولتمير

كاس زجاجي

مهبط شبكي من
البلاتين

مقعد من البلاتين

شكل (4) : جهاز الترسيب الكهربائي للفلزات

التجربة الثانية عشرة

الترسيب المصعدي للرصاص

يمكن تعيين معدن الرصاص كما يمكن تعيينه على المصعد على هيئة $PbO2$ في وجود تركيز عالي من حمض النيتريك (10-15 مل حمض نيتريك المركز لكل 100 مل من المحلول).

وتعتبر إضافة 3-4 نقاط من حمض الكبريتيك المركز عامل مساعد لجعل الراسب أكثر التصاقا بالمصعد مما يقلل عملية فقد الراسب أثناء عملية التعيين, وحمض النيتريك المركز يعمل على أكسدة الرصاص PbII إلى PbIII الذي يتحول إلى الأكسيد المائي ($PbO_2.X\ H_2O$) على المصعد, وفي نفس الوقت فإن حمض النيتريك المضاف يزود المحلول بأيونات النترات التي تقوم بعمل مادة مانعة للإستقطاب المهبطي حيث يحدث التفاعل:

$$NO_3^- + 10H^+ + 8e \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$$

وهذا التفاعل يحدث عند جهد منخفض نسبياً حيث يكون غير كافي لترسيب معدن الرصاص مهبطياً.

ونظراً لصعوبة إزالة الماء من الراسب المتكون بالتسخين وبالتالي تحديد كمية الماء المتكونة مع الأكسيد مما يؤدي إلى حدوث خطأ في تعيين الرصاص, لذا فإن الراسب المتكون على سطح القطب يذاب كمياً في زيادة من حمض الأكساليك ثم تعاير الكمية المتبقية من الحمض بواسطة محلول قياسي من برمنجنات البوتاسيوم.

خطوات العمل:

اذيبي حوالي 0.1 جم من نترات الرصاص في حوالي 100 مل من الماء المقطر, ثم أضيفي 15 مل من حمض النيتريكالمركز الخالي من حمض النيتروز (يغلى حمض النيتريك المركز مع قليل من اليوريا لطرد NO) ثم ضعيه في بيكر سعته 200 مل.

سخني المصعد النظيف والذي يكون على شكل شبكي عند درجة 120°م في فرن كهربائي لمدة 20- 30 دقيقة, ثم اتركيه يبرد في مجفف عند درجة حرارة الغرفة, ثم ضعيه في البيكر المحتوي على المحلول.

كوني خلية التحليل شكل (5) ثم صلي الأقطاب بحيث يوصل المصعد بالطرف الموجب للخلية و أضبطي الجهد عند 2 فولت مبتدئة بتيار 1.5 أمبير مع رفع التيار تدريجياً إلى 5 أمبير وبذلك يكن إتمام عملية الترسيب لكاملة لثاني أكسيد الرصاص PbO2 خلال 6-8 دقائق.

للتأكد من تمام الترسيب, انتظري حوالي 15 دقيقة, عند عدم حدوث تعتييم للمصعد فإن ذلك مؤشر على تمام ترسيب الرصاص.

عند حدوث الترسيب التام, اسحبي البيكر المحتوي على المحلول بدون قطع التيار الكهربي, أو بدلاً من ذلك ارفعي القطب عن المحلول أيضاً بدون قطع التيار الكهربي مع غسل القطب بالماء المقطر بهدوء بواسطة زجاجة الغسيل ثم اقطعي التيار.

اغسلي القطب بالأسيتون النقي ثم ضعيه في فرن درجة حرارته 120 °م لمدة 20-30 دقيقة ثم برديه في مجفف لمدة 5- 20 دقيقة وعيني وزن الراسب(وزن الرصاص عمليا =W).

عيني نسبة ترسيب الرصاص كما يلي:

حيث معامل تحويل الرصاص يساوي 0.864 , كما يحسب وزن الرصاص نظرياً W′ بالعلاقة:

Pb(NO3)2 Pb

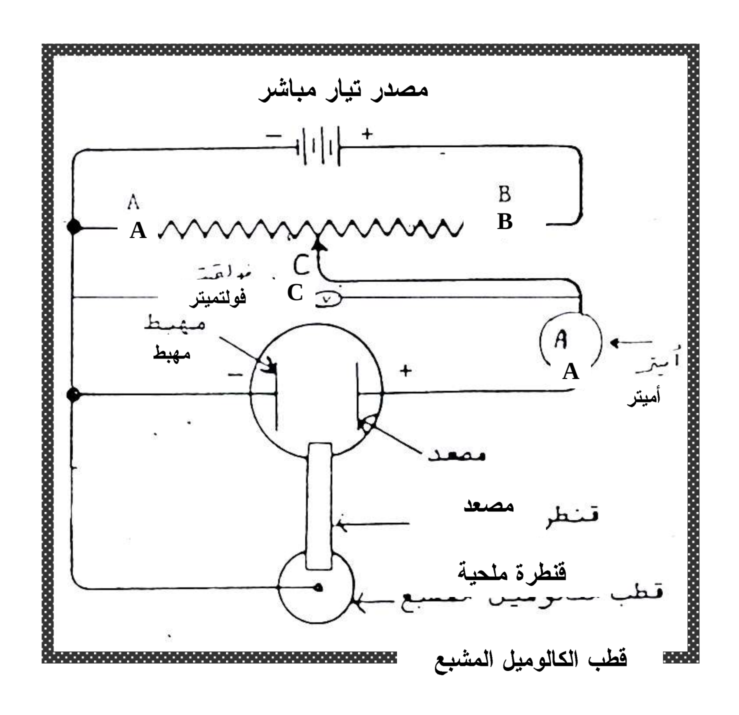
الوزن الذريالوزن الجزيئي

0.1 ؟

الوزن الجزيئي / (الوزن الذري× 0.1) =W′

النسبة المئوية للترسيب= (W′/W) ×100

للتأكد من دقة النتائج يذاب الراسب المتكون على سطح المصعد بغمره في زيادة من محلول قياسي من حمض الأكساليك ثم معايرة الزيادة بواسطة محلول من برمنجنات البوتاسيوم القياسية في وجود حمض الكبريتيك 2 ع والتسخين.



شكل (5) : خلية التحليل الكهربائي لترسيب الرصاص مصعدياً

التجربة الثالثة عشر:

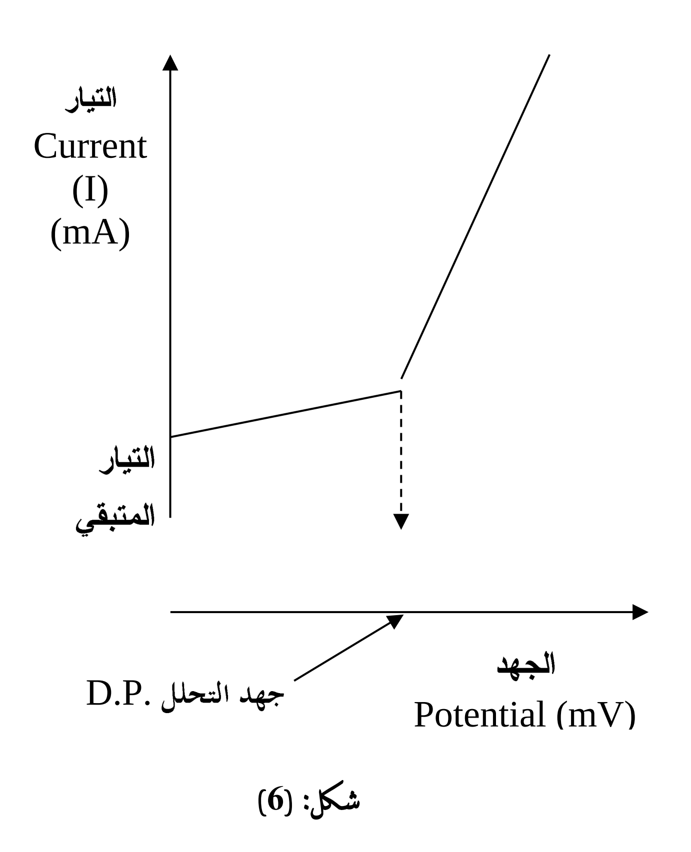
جهد التحلل Decomposition Potential

يعرف جهد التحلل لمحلول ما بأنه " أقل قيمة للجهد الخارجي الموصل بين القطبين اللازم لحدوث عملية تحلل كهربي مستمر للمحلول الإلكتروليتي بالخلية".

والطريقة الشائعة لتحديد جهد التحلل هي بغمر قطبين غير قابلين للتآكل مثل قطبين من البلاتين في المحلول ، و يوصل هذان القطبان بمقاومة متغيرة(R) و بطارية (X) حيث يمكن زيادة قيمة القوة الدافعة الكهربية (ق.د.ك.) تدريجياً و يقاس التيار المار بواسطة الأميتر(A) ، بينما يقاس الجهد بين القطبين الناتج عن مرور التيار بواسطة فولتميتر (V) .

فإذا استخدم محلول مخفف مثلا من حمض كبريتيك كمحلول إلكتروليتي ، فإن بتغييرالجهد يلاحظ مرور تيار لحظي له قيمة بسيطة لا يلبث أن يتلاشى.

بزيادة قيمة ق.د.ك. باستخدام المزلاق على طول المقاومة فإن قيمة التيار الناتجة تزداد ببطء شديد في البداية ، و فجأة و عند قيمة ق.د.ك. معينة يحدث ارتفاع مفاجئ في قيمة التيار المار و في هذه اللحظة يبدأ ظهور فقاعات علي سطحي القطبين أي يحدث التحلل الكهربائي.بعد ذلك عند زيادة قيمة ق.د.ك. أي زيادة بسيطة تكون الزيادة المقابلة في قيمة التيار كبيرة وواضحة . ويمثل الشكل (6) العلاقة بين الجهد و التيار .


التيار
Current
(I)
(mA)
التيار
المتبقي
جهد التحلل D.P.
الجهد
Potential (mV)

شكل: (6)

ويعرف الجهد الذي يحدث عند الارتفاع المفاجئ في قيمة التيار" بجهد التحلل" (D.P.) كما يطلق على الجزء من التيار الذي يسبق حدوث التحلل بالتيار المتـبقي أو التيار المحدود عند ظروف معينة، وتعتمد قيمته على سرعة إزالة المـواد النشطة كهـربياً من على سطـحي الأقطاب، فكلما زادت سرعة إزالتهما كلما ارتفعت قيمة التيار المتبقي.

وفي حالة استخـدم حمض الكبريتيك فإن الأصناف النشطة كهربياً التي سوف تتصاعد على الأقطاب هي غاز الأكسجين على المصعد وغاز الهيدروجين على المهبط و يمكن كتابة معادلة الأقطاب كما يلي :

عند المهبط 2H+ + 2e $\longrightarrow$ V=0.0H2

عند المصعد V= -1.23 4OH -2H2O + O2 +4e $\longrightarrow$

الأدوات والمحاليل :

بطارية (X) (6 فولت).

مقاومة متغيرة (R).

فولتا ميتر (V). 4- أميتر(A).

5- كأس سعة 100 مل به قطبين من البلاتين أو الكربون .

محاليل الدراسة:

أ- محلول 0.1ع كبريتات النحاس.

ب- محلول 0.1ع هيدروكسيد الصوديوم.

ج- محلول 0.1ع حمض الكبريتيك .

د- محلول 0.1ع كبريتات الخارصين.

خطوات العمل:

يثبت مصدر الجهد عند 6 فولت.

يتم توصيل الدائرة كما فيالشكل(7).

يغمر القطبان في المحلول المراد حساب جهد التحلل له

[المحلول(أ)أو(ب) أو(ج) أو (د)]

تدون أول قراءة للفولتاميتر و الأميتر قبل تحريك المزلاق .

يحرك مزلاق(E F) و يتم اخذ عدة قراءات أثناء التحريك لكل من الأميتروالفولتاميتر.

تدون النتائج في جدول التالي:

الجهد (mV)								
التيار(mA)								

ترسم العلاقـة بين التيار والجهد ومنها تحسب قيمة جهد التحلل للمحلول المستخدم.

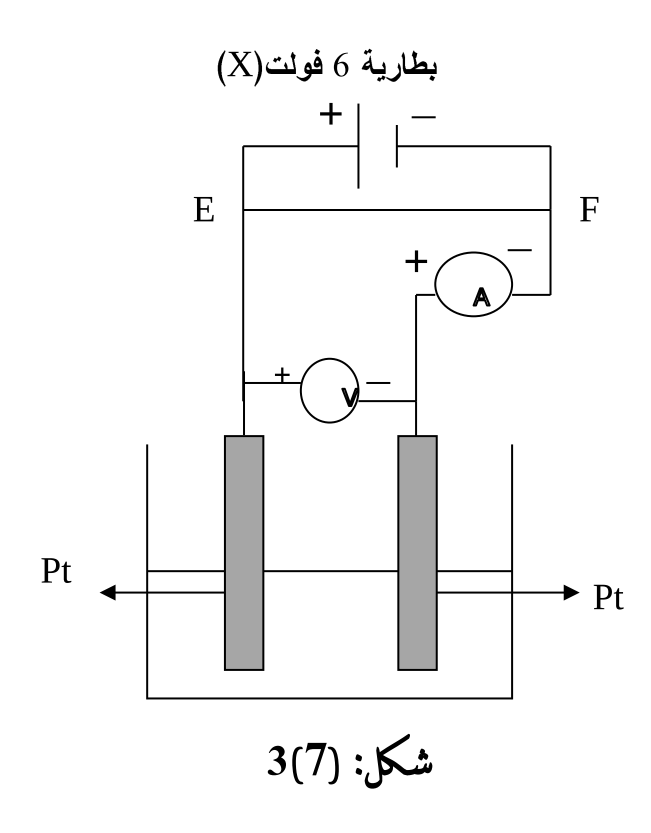
النتائج:

أ - جهد التحلل لكـبريتات النحـاس = فولت

ب - جهد التحلل لهيدروكسيد الصوديوم = فولت

ج - جهد التحلل لحمـض الكبريـتـيك = فولت

د - جهد التحـلل لكبريتـات الخـارصين = فولت



شكل: (7)3

الفصل الثاني
المدار في الكيمياء الكهربائية

الكيمياء الكهربية: دراسة التغيرات الكيميائية التى تحدث تحت تأثير الظواهر الكهربية.

التحليل الكهربي: هو تفكك المادة نتيجة لمرور الكهرباء خلالها.

الأكسدة : زيادة الشحنة الموجبة أى فقدان الإلكترونات.

الاختزال : هو نقصان الشحنة الموجبة أى اكتساب الإلكترونات.

عدد الأكسدة : هو عدد الشحنة السالبة أو الموجبة التى يفترض أن تحملها ذرة العنصر فى مركب ما.

العامل المؤكسد: هو المادة التى تكتسب إلكترون أو أكثر أى ينقص عدد تأكسدها ويتم اختزالها

العامل المختزل: هوا لمادة التى تفقد الإلكترون أو أكثر أى يزداد عدد تأكسدها ويتم تأكسدها.

قواعد حساب أعداد التأكسد:

عدد الأكسدة للعنصر الحر يساوى صفر0 مثل Cl_2 \ \ S \ Na أو H_2

عدد الأكسدة للأيون أحادى الذرة يساوى الشحنة التى يحملها الأيون مثل

Na^+\(+1) ، S^{2+}(-2) ، Al^{3+}(-3)

المجموع الجبرى للأعداد تأكسد لذراتالعناصر فى الجزىء يساوى صفر0

مجموع أعداد تأكسد الذرات فى أيون متعدد الذرات يساوى التى يجملها الأيون كماً ونوعاً.

عدد الأكسدة للأكسجين فى كل مركباته (-2) ، ما فى حالة البيروكسيدات مثل H_2O_2 وNa_2O_2 (-1) وفى المركب OF_2 =(+2)

عدد الأكسدة للهيدروجين فى كل مركباته يساوى (+1) ما عدا فى هيدريدات الفلزات مثل NaH ، CaH2 يساوى (-1)

عدد الأكسدة لمجموعة الإفلاء (المجموعة الأولى) يساوى (+1) في جميع مركباتها.

عدد الأكسدة لمجموعة القلويات الأرضية (المجموعة الثانية) (+2) فى جميع مركباتها.

عدد الأكسدة للهالوجينات (المجموعة السابعة) فى مركباتها الثنائية هو (-1).

عدد الأكسدة للكبريت فى مركباته الثنائية مثل H2S ، CuS (-2) ماعدا مركباته مع الأكسجين والفلزر.

عند ايجاد عنصرين لافلزين فإن عدد الأكسدة للعنصر الأكثر سالبية يكون سالباً ومساوياً للعدد الشحنات التى يحملها العنصر أحادى الذرة0مثلاً في المركب SO2 عدد تأكسد الأكسجين (-2) وعدد تأكسد الكبريت (+4)أ

أمثلـة محلولة:

أحسب عدد تأكسد اليود فى كل من:

أ) KIO4 ب) KIO3

الحــل

س + 1 + 4(-2) = 0

س = +7

ب- عدد الإلكترونات التى تحررت ؟ [2310×6.2]

ج- عدد المولات المترسبة من كل عنصر ؟ [0.01 ، 0.005 ، 0.003]

د- كتلة الفضة المترسبة ؟ [1.08]

(2) ترسب 0.108 جم من الفضة عند مهبط خلية للتحليل الكهربى عند مرور تيار مباشر شدته 1.5 أمبير فى محلول نترات الفضة.

أ- أكتب معادلة أيونية توضح التفاعل الذى تمّ عند المهبط ؟

ب- احسب كمية الكهرباء التى مرت بالكولوم ؟ [96.5]

جـ- احسب الزمن اللازم لمرور هذه الكمية من الكهرباء ؟ [64.3]

(3) حلل محلول مائي لكلوريد الصوديوم كهربياً بتيار مباشر لمدة 10 دقائق.

أ- ما هى الأيونات الموجودة فى المحلول ؟

ب- ماهى المادة المتحررة عند المهبط ؟

جـ- احسب حجم محلول بالسم3 الذى تركيزه 0.5 م اللازم لمعادلة المحلول الناتج بعد انتهاء التحليل؟ [40]

(4) خلية فرق جهدها 2.1 فولت مصممة من أقطاب النحاس ذى الجهد +0.34 فولت والألمنيوم. احسب جهد الألمنيوم ؟ [-1.76]

(5) تمّ إمرار تيار كهربى مباشر قدره 0.3 أمبير لمدة 40 دقيقة فى 30 سم3 من محلول NiCl3 تركيزه 0.35 م 0

أ- اكتب معادلة أيونية توضح تأين NiCl3 فى المحلول ؟

ب- احسب كمية الكهرباء التى مرت بالفاراداى ؟ [0.007]

جـ- كم عدد مولات Ni المترسبة عند المهبط ؟ [0.0035]

د- كم عدد مولات Cl2 المتحررة عند المصعد؟ [0.0035]

(6) مر تيار شدته 10 أمبير فى محلول المركب (XY) لمدة 10 دقائق فكان القطبان من نفس العنصر(X)، إذا كانت الكتلة الذرية لـX 96.5 وتكافؤه 3 ، احسب كتلة X المترسبة؟

(7) مر تيار كهربى مباشر فى محلولي المركبين (ZF) و(WX) فى خليتين موصلتين على التوالى ، فترسب عند المهبط 0.15 جم من العنصر (Z) و0.25 جم من العنصر (W). احسب مكافئ (Z) إذا كان مكافئ (W) يساوى 45 ؟

(8) فولتاميتر نحاسى تم فيه تيار شدته 10 أمبير لمدة 30 دقيقة0 احسب متوسط سمك طبقة الناس المترسب على المهبط إذا كانت المساحة المغمورة من 300 سم2 والمكافيء الكهروكيميائى للنحاس 0.00033 حم/كولوم وكثافة النحاس 9حم/سم3 عند الظروف القياسية؟ [0.1782]

(9) فى عملية طلاء بالكروم تمّ ترسيب 0.52 جم من الكروم عند المهبط ، احسب.

أ- كمية الكهرباء بالكولوم اللازمة لترسيب الكروم ؟ [1930]

ب- عدد مولات الإلكترونات المتحررة ؟ [0.002]

جـ- عدد الإلكترونات المتحررة ؟ [2210×1.2]

د- الزمن اللازم لترسيب هذه الكمية من الكروم إذا كانت شدة التيار 1.5 أمبير؟

[1286.7]

(10) أ- جد عدد تأكسد العنصر الذى تحته خط فيما يلى :

KMnO4 ، CH2O ، MoO4 ، K2PtCl6 ، H3AsO4

ب- جد عدد تأكسد العنصر الذى تحته خط فى كل من الأيونات التالية:

[Cr2O7]2-، [ClO4]- ، [FeCN)6]4- ،[As2O3]2 -

(11) مرر 0.02 فارادای من الكهرباء فى محلول حمض الكبرتيك المخفف باستعمال فطبين من البلاتين.

أ- اعط اسماء الغازات الناتجة والأقطاب الناتجة عندها ؟

ب- احسب عدد المولات الناتجة من كل غاز ؟ [0.01، 0.005]

جـ- احسب الزمن المطلوب لإمرار 0.02 فرادای بتيار قدره 2 أمبير؟[965]

(12) تيار مباشر مقداره 0.81 أمبير يرسب 0.26 جم من العنصر X (كتلته الذرية 52) عند المهبط ، عندما مرّ خلال محلول كبريتات X لمدة 30 دقيقة0

أ- ما نوع الشحنة التى يحملها العنصر X ؟

ب- احسب القيمة العددية لشحنة العنصرX ؟

جـ- اكتب معادلة لتفاعل المهبط ؟

د- اكتب الصيغة الكيميائية لكبريتات العنصر X ؟

(13) عندما مررت نفس الكمية من الكهرباء خلال خليتين مناسبتين تحررت 9.2 جم من الصوديوم فى الخلية الأولى ، فكم جراماً من الألمونيوم تتحرر فى الخلية الأخرى ؟

[10.8]

(14) يتطلب محرك جهاز تشغيل محرك سيارة سريان تيار كهربى مقداره 193 أمبير لمدة 1.2 ثانية ويستهلك الجهاز هذه الطاقة من مركم للرصاص يتألف من 6 خلايا موصلة على التوالى فإذا كان تفاعل المصعد هو

$$Pb + HSO_4^- \longrightarrow PbSO_4 + H^+ + 2e^-$$

فما هى كتلة الرصاص التى تستهلك عند تشغيل المحرك

(Pb =207)؟ [1.49]

(15) مرّ تيار مقداره 1.5 أمبير لمدة 30 دقيقة خلال محلول فلز ثلاثى التكافؤ ، فترسب 1.08 حم من الفلز على المهبط. احسب:

أ- كمية الكهرباء التى مرت بالكولوم ؟ [270]

ب- الكتلة الذرية للفلز ؟ [115.8]

(16) مرر تيار مباشر مقداره 2 أمبير لمدة 15 دقيقة خلال محلول من أملاح فلز كتلته الذرية 193 مترسب 1.2 جم من الفلز عند المهبط. احسب:

أ- كمية الكهرباء التى مرت بالكولوم ؟ [1800]

ب- الشحنة الكهربية لأيون الفلز ؟ [3]

(17) ثلاث خلايا تحوى الأولى $AgNO_3$ والثانية $CuSO_4$ والثالثة $Al_2(SO_4)$ مرر خلال الدائرة تيار كهربى مباشر مقداره 0.5 أمبير لمدة 32 دقيقة و10 ثوانى. احسب

أ- كمية الكهرباء التى مرت بالفرداى ؟ [965]

ب- عدد مولات الإلكترونات التى تحررت؟ [0.01]

الحصول على الطاقة الكهربية

من تفاعلات الأكسدة والاختزال

الخلية الكهروكيميائية :

تتكون من فلزين كل مغمور فى محلول لأحد أملاحه، ويصل بينهما حسر ملحى.

المصعد : هو القطب الذى تحدث فيه عملية الأكسدة.

المهبط : هو القطب الذى تحدث فيه عملية الاختزال.

مثال : خلية خارصين / نحاس

(1) ما هى شدة التيار اللازم لتحرير مول من الذهب ثلاثى التكافؤ فى عملية تحليل كهربى

خلال ومن قدره 16 ساعة و5 دقائق ؟

الحـــل

$Au^{3+} + 3e \longrightarrow Au$

1 فراداى يحرر 1 مول الكترونات

3 فراداى تحرر 3 مول الكترونات (مول واجد من الذهب)

كمية الكهرباء ك = 3×96500 كولوم

الزمن ن = (16×60 + 5)×60 ثانية

ن = (960 + 5)×60 = 965×60 ث   ت = ك ن

ت = 96500×3   =   5 أمبير 965×60

التفاعل الكلى ⟶ $Cu^{2+} + Zn + Zn^{2+}Cu$

1- اتجاه التيار فى الدائرة الخارجية من الفطب الموجب إلى القطب السالب واتجاهه فى الدائرة الداخلية من الفطب السالب إلى القطب الموجب.

2- اتجاه التيار الإلكترونى فى الدائرة الخارجية من الفطب السالب الى القطب الموجب واتجاهه فى الدائرة الداخلية من القطب الموجب الى القطب السالب.

جهد القطب: هو قابلية مادة القطب للتأكسد أو الإختزال أى اكتساب أو فقدان الإلكترونات.

جهد القطب الأساسى: هو حهد القطب عند الظروف القياسية وهى درجة حرارة 25°م

وتركيز المحلزل مول/دسم3 وضغط جوى واحد.

قطب الهيدروجين الأساسى: يتكون من قطعة من البلاتين مغمورة فى محلول من HCl

تركيزه مول/دسم3 محاطاً سطحها بغاز الهيدروجين تحت

ضغط يساوى واحد ضغط جوى

جهد الهيدروجين الأساسى = صفر

فرق الجهد الأساسى للخلية: قدرة الخلية على القيام بجهد كهربى عند الظروف القياسية.

جهد الخلية = جهد المهبط (+) -ـ جهد المصعد (-ـ)

بعض الحقائق عن السلسلة الكهروكيميائية:

العناصر التى فى أول السلسلة عوامل مختزلة قوية والعناصر التى فى آخرها عوامل مؤكسدة قوية.

الفلزات فى أعلى السلسلة أكثر نشاطاً من التى تليها.

كلما كان البعد بين العنصرين كبيراً ازداد ثبات المركب الناتج من اتحادهما.

$NaClNa + Cl \longrightarrow$

الفلزات التى تقع فوق الهيدروجين تزيحه من الأحماض

$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2 \uparrow$

الفلزات التى تقع أعلى السلسلة تزيح التى تليها فى الترتيب من مركباتها

$ZnSO_4 + CuZn + H_2SO_4 \rightarrow$

يمكن تكوين خلية كهربية من كل عنصرين يكون فرق الجهد بينهما مناسباً بحيث يصبح العنصر ذو الجهد الآعلى مهبطاً (+) والعنصر ذو الجهد الأقل مصعداً (-)

(1) مثال محلول:

خلية جهدها 1.896 فولت تتكون من البزموت ذى الحهد 0.226 فولت والآلمونيوم.

جـــد:

التفاعلات عند كل قطب ؟

العامل المؤكسد والعامل المختزل ؟

جهد الألمنيوم ؟

الحـــل

(1) المصعد (-) $Al^{3+} + 3e \; Al \rightarrow$

المهبط (+) $Bi^{3+} + 3e \; BI \rightarrow$

التفاعل الكلى $Al^{3+} + BiAl + BI^{3+} \rightarrow$

العامل المؤكسد هو BI^{3+} العامل المختزل هو Al

(3) جهد الخلية = جهد المهبط(-) ـ جهد المصعد (+)

1.896 = 0.226 ـ جهد الألمونيوم

جهد الألمونيوم = 0.226 ـ 1.896 = -1.67 فولت:

المكافئ الكهروكيميائى: هو كتلة المادة التى تنتجها كمية من الكهرباء مقدارها كولوم واحد.

مكافئ العنصر = الكتلة الذرية

التكافؤ

الفراداى : كمية الكهرباء التى تنتج كتلة مكافئة واحدة من المادة.

الفراداى = 96500 كولوم

و = ت × ن × ذ

96500 ف

و ≡ كتلة العنصر الناتجة بالجم

ك ≡ كمية الكهرباء بالفرادى

ت ≡ شدة التيار بالأمبير

ن ≡ الزمن بالثانية

هـ ≡ المكافئ الكهروكيميائى بالجم/كولوم

ذ ≡ الكتلة الذرية

ف ≡ التكافؤ

(2) فولتامتر نحاس متصل بفولتامتر فضة وعند إمرار كمية معينة من الكهرباء ترسب 0.159 جم من النحاس 0 فما كتلة الفضة المترسبة ، علماً بأن مكافئ النحاس 31.8 ومكافئ الفضة 108 ؟

الحـــل

كتلة الفضة= كتلة النخاس

مكافئ الفضة مكافئ النحاس

كتلة الفضة = 0.159

108 31.8

كتلة الفضة المترسبة = 108×0.159 = 0.54 حم

31.8

إذا كان المكافىء الكهروكيميائى للفضة يساوى 0.00112 حم/كولوم. احسب كتلة الفضة المترسبة بإمرار تيار مباشر قدره 0.5 أمبير لمدة ساعة ؟

الحـــل

و =ت × ن × هـ

= $0.5 \times 60 \times 60 \times 0.00112$ = 2.016 حم

تحليل محلول حمض الكبريتيك المخفف:

الأيونات فى المحلول $2H^+ + SO_4^{2-} \longrightarrow H_2SO_4$

$H_2O \longrightarrow H^+ + OH^-$

المهبط: $H^+ + e \longrightarrow H$

$H + H \longrightarrow H_2$

المصعد: OH^- ، SO_4^{2-}

تتعادل مجموعة الهيدروكسيل حسب الوضع فى السلسلة

$OHOH^{-} + e \longrightarrow$

$H_2OOH + OH + O \longrightarrow$

$O + O \qquad O_2$

النتيجة: يتكون حجمان من غاز الهيدروجين عند المهبط وحجم واحد من الأكسجين عند المصعد، وهذا يعادل تحلل الماء فقط.

الفوائد العملية للتحليل الكهربي:

1- تنقية الفلزات : يكون المهبط من الفلز المراد تنقيته والمصعد من خام الفلز المراد تنقيته والإلكتروليت من أملاح نفس الفلز.

2- استخلاص بعض الفلزات: بنفس طريقة التنقية.

3- الطلاء بالكهرباء: يكون المهبط من الفلز المراد طلاءه والمصعد من الفلز المراد الطلاء به والإلكتروليت من أملاح الفلز المراد الطلاء به.

قانونا فراداى للتحليل الكهربي:

القانون الأول:

[كتلة المادة الناتجة أثناء التحليل الكهربى تتناسب طردياً مع كمية الكهرباء التى تمر فى المحلول]

كمية الكهرباء = شدة التيار × الزمن

ك = ت × ن

الكولوم: هو كمية الكهرباء التى تمر خلال مخلول عندما يمر تيار شدته واحد أمبير لمدة ثانية واحدة.

القانون الثانى:

[كتل المواد الناتجة أثناء التحليل الكهربى بنفس كمية الكهرباء تتناسب تناسناً طردياً مع كلتها المكافئة]

كتلة (أ) =مكافىء (أ)

كتلة(ب) مكافىء(ب)

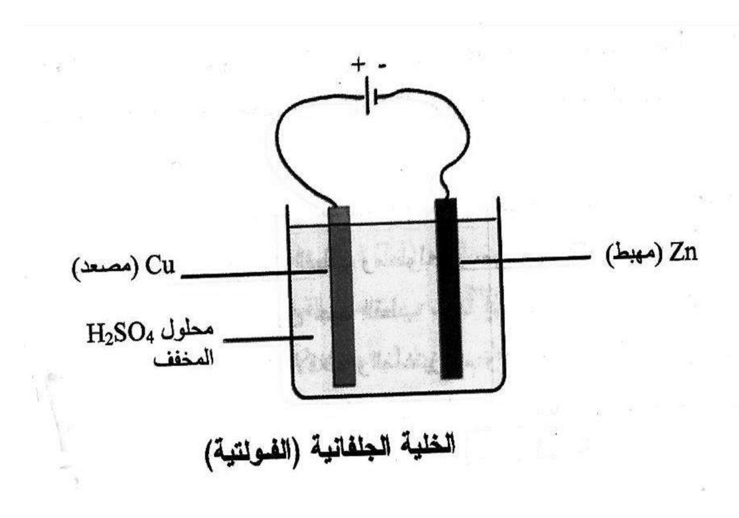
الخلايا الكهربية

(أ) الخلايا الأولية: تنتج الطاقة مباشرة من التغير الكيميائى ويتم استبدال المواد بعد استهلاك ما بها من ظاقة.

مثال: الخلية البسيطة (خلية فولتا)

المصعد(+) $Zn \xrightarrow{\text{أكسدة}} Zn^{2+} + 2e$

المهبط(-) $2H^{+} + 2e \xrightarrow{\text{اختزال}} H_2$



الخلية الجلفانية (الفولتية)

التفاعل الكلى $Zn2Zn + 2H++ + H2$

عيوب الخلية البسيطة:

1- الاستقطاب: هو تراكم غاز الهيدروجين حول لوح النحاس ويشكل عازلاً مما يؤدى إلى توقف التيار الكهربى.

علاجه: أ- سحب لوح النحاس ومسحه بفرشاه جافة ثمّ إعادته.

ب- كيميائياً: باضافة مؤكسد قوى مثل ثانى اكسيد المنجنيز ليؤكسد الهيدروجين إلى الماء.

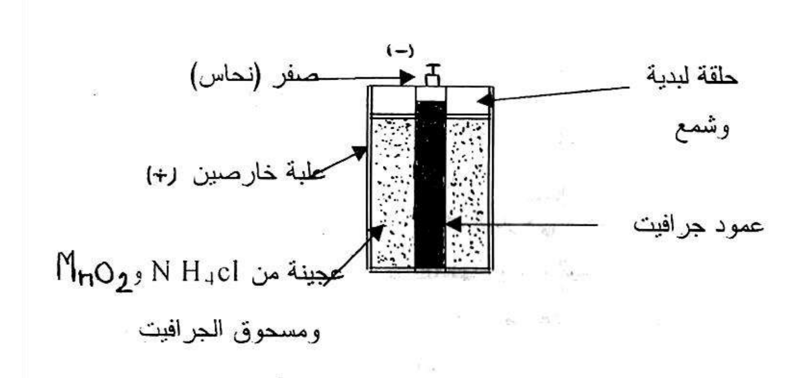
$H2 + Mn2O3+ H2O \quad 2MnO2$

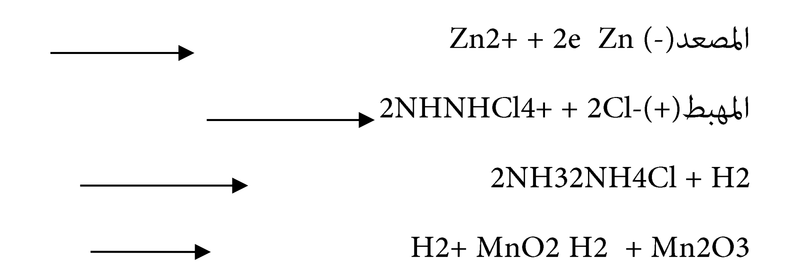
2- التفاعل الموضعى: هو التفاعل بين لوح الخارصين والشوائب الموجودة فيه والتى تعمل كأقطاب تتجه إليها الإلكترونات مم يمنع سريان التيار إلى الموصل الخارجى.

علاجه : ملقمة الخارصين بالزئيق.

3- تخوى سوائل ويصعب نقلها من مكان إلى آخر.

خلية لكلانشية الجافة





المصعد(-) $Zn2+ + 2e$ Zn

المهبط(+)- $2NHNHCl4+ + 2Cl$

$2NH32NH4Cl + H2$

$H2+ MnO2$ $H2 + Mn2O3$

(ب) الخلايا: تتميز بأنها خلايا منعكسة أى يمكن إعادة مكوناتها المستنفدة إلى حالتها الأولى بشحنها.

مثال : المركم الرصاصي:

يتكون من عدد من الخلايا يمثل المهبط (+) تانى أكسيد الرصاص ويمثل المصعد(-) فلو الرصاص والإلكتروليت هو حمض الكبريتيك

كثافته 1.25 حم/سم3

(أ) التفريغ:

المصعد (-) $PbSO_4 + 2e \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$

المهبط(+) $PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$

التفاعل الكلى $Pb + PbO_2 + 2SO_4^{2-} + 4H^+ \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$

(1) تحليل حمض الهيدروكلوريك المركز :

الأيونات فى المحلول $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$

المهبط (-) $H^+ + e \rightarrow H$

$H + H \rightarrow H_2$

المصعد (+) OH^- ، Cl^-

يتعادل أيون الكلوريد فقط حسب التركيز

$Cl^- \rightarrow Cl + e$

$Cl + Cl \rightarrow Cl_2$

النتيجة : يتكون حجم واحد من غاز الهيدروجين عند المهبط وحجم واحد من غاز الكلور عند المصعد

(2) تحليل محلول ملح الطعام :

الأيونات فى المحلول -Cl +   Na+NaCl

H+ + OH-H2O ⟶

المهبط(+) : +H ، +Na

يختزل أيون الهيدروجين فقط حسب الوضع فى السلسلة.

HH+ + e ⟶

H2H + H ⟶

المصعد (-) -OH-،Cl

يتعادل أيون الكلوريد فقط لتركيزه الأعلى

Cl + eCL- ⟶

Cl2Cl + Cl ⟶

النتيجة : يتكون حجم واحد من غاز الكلور وحجم واحد الهيدروجين ويصبح المحلول قلوياً لتكون هيدروكسيد الصوديوم.

NaOHNa+ + OH ⟶

الفصل الثالث
الغـازات

ضغط الغاز:

القوة التي يبذلها الغاز لكل وحدة مساحة من سطح الإناء الموضوع فيه، ويقاس بوحدة الباسكال (Pa)

قوانين الغازات

قانون بويل Boyle :

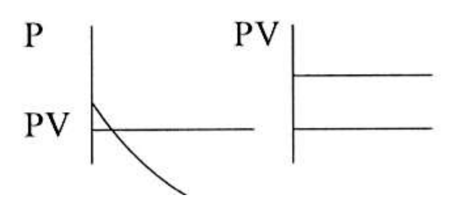
"عند ثبوت درجة الحرارة يتناسب حجم كمية معينة من الغاز تناسبا عكسيا مع الضغط"

$V \alpha 1 / P$

ثابت = PV أو V= ثابت/ P

ثابت = P1 V1 = P2 V2

أيزوثيرمات isotherms منحنيات العمليات التي تتم عند درجة حرارة ثابتة.



الغازات تخضع لقانون بويل عند الضغوط المنخفضة فقط.

علاقة تناسب عكسية مماثلة بين كمية الغاز وعدد مولاته عند ثبوت الضغط والحجم : $T \alpha 1 / n$

ثابت = T. n   أو   n / ثابت =T

قانون شارلز – غاي لوساك

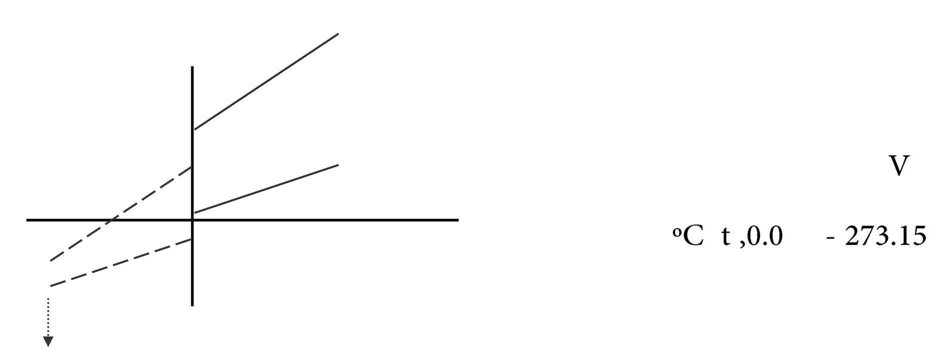
Charls - Gay Lussac

"عند ثبوت الضغط يتغير حجم عينة من غاز ما بصورة طردية مع درجة الحرارة المطلقة"

ثابت V / T =أو $V \alpha T$

ثابت= $V1 / T1 = V2 / T2$

لا يوجد غاز تصل درجة حرارته قريبا من $-273.15\ ^oC$ حتى يتحول إلى سائل ثم جسم صلب.



في مقياس كلفن لا توجد قيم سالبة ودرجة الصفر المطلق تمثل أقل درجة ممكنة لدرجة الحرارة.

علاقة Amonton

علاقة تناسب طردية مماثلة بين ضغط الغاز ودرجة الحرارة المطلقة عند ثبوت الحجم : ثابت $= P / T$ أو $P \alpha T$

ثابت= $P1/T1 = P2/T2$

قانون افوجادرو Avogadro

الحجوم المتساوية منالغازات المختلفة تحتوي على نفس العدد من الجزيئات عند قياسها تحت نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة، حجم الغاز يتناسب طردا مع كمية الغاز عند ثبوت درجة الحرارة والضغط

ثابت = V / n أو $V \alpha n$

ثابت = $V1 / n1 = V2 / n2$

وبالمثل فإن ضغط الغاز يتناسب طرديا مع كميته عند ثبوت حجمه ودرجة الحرارة

ثابت = P / n أو $P \alpha n$

ثابت= $P2 / n2 = P1 / n1$

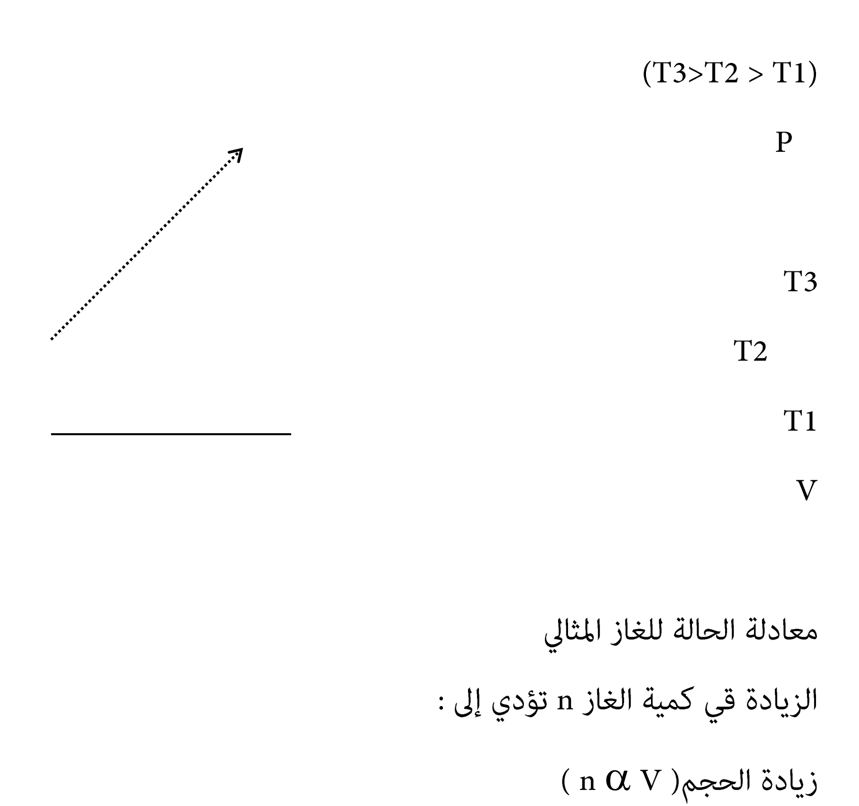
العلاقة الجامعة بين قانوني بويل وشارلز (قانون بويل) $V \alpha 1 / P$

(قانون شارلز) $V \alpha T$

والصيغة الجامعة بين القانونين:

أوثابت = PV / T $V \alpha (1 / P) x T$

ثابت= $P1 V1 / T1 = P2 V2 / T2$



معادلة الحالة للغاز المثالي

الزيادة قي كمية الغاز n تؤدي إلى :

زيادة الحجم($n \alpha V$)

زيادة الضغط ($n \alpha P$)

انخفاض درجة الحرارة ($n \alpha 1/T$) قيمة الكسرPV/T يتناسب طرديا مع قيمة n

$PV/T \alpha n$ أو n x ثابت = PV / T =

PV = ثابت Tx n x

$P\ V = R\ n\ T$

معادلة الحالة للغاز المثالي و تسمى

القانون العام للغازات.

R الثابت العام للغازات

حساب قيمة R

عند الشروط القياسية للغاز المثالي :

P =1 atm و T =273 K يكون حجم 1mol n مساويا V=22.414ℓ وبالتعويض

بهذه القيم في القانون العام للغاز: $R = \frac{PV}{nT}$ $R = \frac{1\,atm.22.414\,\ell}{1mol\ .\ 273\,K}$ R =

0.082 atm. ℓ.mol-1.K-1

وبالتعويض بالقيم التالية:

1atm =101325 Pa ,1ℓ = 10-3m3

تكون قيمة R مساوية:

101325Pa x 22.414x10-3m3

---

1 mol x 273K

R = 8.314 Pa.m3.mol-1.K-1

= 8.314 N.m-2.m3.mol-1.K-1

R = 8.314 J.mol-1.K-1

R = 1.99Cal.mol-1.K-1

1Pa = 1 N.m-2& 1J= 1N.m

والسعر الحراري Cal الواحديساوي J 4.18

كثافة الغاز

(d) كتلة حجم معين من الغاز عند درجة حرارة معينة.

PV = n RT

PV = (m/M)RT

m كتلة الغاز وM (الوزن الجزيئي)

$$d = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT}$$

d كثافة الغاز وتقاس بوحدة g . ℓ -1

النظرية الحركية للغازات

الفروض:

تتألف الغازات من جسيمات دقيقة تسمى جزيئات تسير بسرعات متباينة ومستمرة وفي كل الاتجاهات،ولها كتلة وحجم معين يختلفان من غاز لآخر.

2- تصطدم هذه الجسيمات ببعضها البعض وبجدران الإناء الموجودة فيه اصطداما مرناً مؤدياً إلى عدم فقدها لطاقتها الحركية.

3- معدل الطاقة الحركية لجميع الجزيئات يتناسب تناسبا طرديا مع درجة الحرارة المطلقة ، وتبقي كمية هذه الطاقة ثابتة عند درجة حرارة معينة.

4- قوى التجاذب بين هذه الجزيئات في غاية الصغر يمكن إهمالها.

5- حجوم الجسيمات صغيرة جدا بالمقارنة مع حجم الإناء وحجم المسافة بين الجزيئات وبالتالي يمكن إهمال حجومها.

هذه الفروض تتحقق بالتمام فيما يسمى الغاز المثالي أو التام .

المعادلة الأساسية

$$P V = \frac{1}{3} N m \bar{u}^2$$

m كتلة جزيئة الغاز الواحدة، و $\bar{u}^2$ متوسط مربع السرعات الجزيئية . N العدد الكلي لجزيئات الغاز $N = n N_A$

الطاقة الحركية ودرجة الحرارة

يرتبط متوسط الطاقة الحركية لجزيء واحد من الغاز $K\bar{e}$ مع متوسط مربع السرعة الجزيئية بالعلاقة $K\bar{e} = \frac{1}{2} m \bar{u}^2$ والعلاقة بين درجة الحرارة والطاقة الحركية لمول واحد من جزيئات الغاز :

$$K.E = 3 / 2 \ R T$$

وعند 25 °C .. $K.E = 3720 \ J.mol^{-1}$

ولجزيء واحد عند نفس درجة الحرارة

$K\bar{e} = K.E / N_A = 6.17 \times 10^{-21} J$

السرعة الجزيئية

يعبر عن السرعة الجزيئية للغاز بدلالة

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

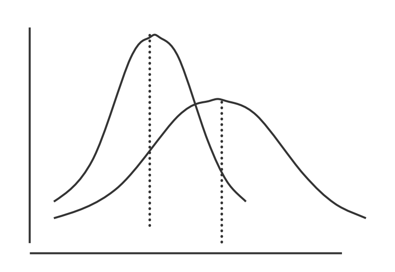
الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعات الجزيئية

R الثابت العام للغازات وقيمته 8.314 J K-1 mol-1 ، T درجة الحرارة المطلقة بالكلفن K وM الوزن الجزيئي للغاز ووحدته هنا kg mol-1 وتكون وحدة السرعة الجزيئية الناتجة عن استخدام الوحدات السابقة هي m s-1

الغاز	25 °C	100 °C
	m s-1	m s-1
Hg	370	180
HI	450	220
O_2	910	440
H_2	1770	3660

توزيع السر عات الجزيئية

تسمى عملية توزيع الجزيئات إلى مجا ميع متقاربة في السرعة عملية توزيع السر عات الجزيئية، والتي تتأثر بدرجة الحرارة (T) والوزن الجزيئي للغاز(M).



عدد 298K

الجزيئات

1500K

السرعةms-1

منحنى توزيع السر عات الجزيئية لغاز النتروجين عند درجتي

الحرارة(298,1500 K)

1- إحتمال وجود جزيئات عديمة الحركة أو ذات سرعات عاليةأو منخفضة جداً ، احتمال ضئيل جداً حيث من الملاحظ من الشكل أن منحنيات السرعة تبدأ من الصفر ثم تمر بنهاية عظمى وتقل تدريجياً وبسرعة متجهة إلى الصفر .

2- أغلب الجزيئات لها سرعات متقاربة تسمى بالسرعة الأكثر احتمالاً(u^*) والتي تقابل قمة المنحنى عند كل درجة حرارة وتختلف قيمتها لنفس الغاز بحسب درجة الحرارة ، فتزداد بارتفاع درجة الحرارة

3- يزداد عدد الجزيئات ذات السرعات العالية بارتفاع درجة الحرارة .

قانون جرا هام للانتشار:

" عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة تتناسب سرعة انتشار الغاز تناسباً عكسياً مع الجذر التربيعي لكثافته أو وزنه الجزيئي " . فإذا رمزنا إلى معدل سرعة انتشار الغاز بالرمز (r) فإن :

$$r \, \alpha \frac{1}{\sqrt{D}}$$

أو

$$r \, \alpha \frac{1}{\sqrt{M}}$$

وعند مقارنة معدل سرعة انتشار غازين 1 ، 2 فإن :

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{D_2}{D_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

r1 معدل انتشار الغاز الأول

r2 معدل انتشار الغاز الثاني

D1 , D2 كثافة الغاز الأول والثاني على التوالي، و M1 , M2 الوزن الجزيئي للغاز الأول والثاني على التوالي.

قانون دالتون للضغوط الجزئية:

" الضغط الكلي لخليط من غازات لا تتفاعل كيميائياً يساوي مجموع ضغوطها الجزئية ". فإذا رمزنا لضغط الخليط الكلي بالرمز Pt فإن :

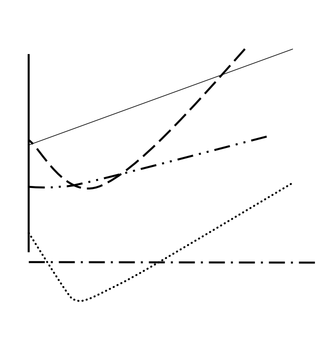
$$Pt = P1 + P2 + P3 + ...$$

P3 P2 P1 الضغوط الجزئية للغازات 1، 2 ، 3 في الخليط الغازي على التوالي .

$$P1 = X1 . Pt$$

$$P2 = X2 . Pt$$

حيود الغازات عن الغاز المثالي



$CH_4(0^oC)$

$H_2(0^oC)$

$CH_4(200^oC)$

$CO_2(40^oC)$

Z

P

أفضل طريقة لتتبع هذ الحيود رسم العلاقة بين PV/nRT والتي تسمى بمعامل الإنضغاط (Compressibility Factor) ورمزه Z مقابل قيم الضغط المختلفة P حيث أن قيمة Z تساوي الواحد في حالة الغاز المثالي تحت جميع الضغوط ودرجات الحرارة ، أما بالنسبة للغازات الحقيقية فإنها تحيد عن الواحد زيادة أو نقصاً.

من الشكل يتبين لنا أن حيود الغازات الحقيقية يزداد عند زيادة الضغط و انخفاض درجة الحرارة .

معادلة فاندرفالز Vander Walls

الحيود الناتج عن إهمال حجوم الجزيئات .

الحجم المقاس Vmeas في PV = nRT يمثل حاصل جمع حجم الجزيئات وهو الحجم المستبعد في قانون الغاز المثالي (nb) مضافاً إليه حجم الحيز الفارغ والخالي من الجزيئات والذي يسمى الحجم المثالي (Videal) :

$$V_{meas.} = V_{ideal} + nb$$

حيث (b) الحجم الذاتي لمول واحد من الجزيئات تعتمد قيمتها على طبيعة الغاز وهي ثابتة للغاز الواحد وتقدر من واقع النتائج التجريبية العملية و n عدد مولات الغاز، ويمكن وضع العلاقة أعلاه بالشكل التالي :

$$V_{ideal} = V_{meas} - nb$$

2- الحيود بسبب إهمال قوى التجاذب بين الجزيئات.

الضغط المثالي Pideal هو الضغط الناتج فيما لم يحدث تجاذب بين الجزيئات ، Pmeas الضغط الملاحظ أو المقاس في وجود تجاذب بين الجزيئات وهو أقل من الضغط المثالي المتوقع بمقدار $\triangle P$

$$Pideal = Pmeas + \triangle P$$

ويتناسب مقدار النقص في الضغط $\triangle P$ مع عدد الاصطدامات ومع قوة الإصطدام

وكلاهما يتناسب مع التركيز $\frac{n}{V}$

a ثابت التناسب يعتمد على قوى التجاذب وهو ثابت للغاز الواحد وتقاس قيمته عمليا.

$$\Delta P = a\frac{n^2}{V^2}$$

معادلة فاندرفالز Vander Walls

$$(P_{meas} + a\frac{n^2}{V^2})(V_{meas.} - bn) = nRT$$

a , b ثابتا فاندرفالز وهما يعتمدان على نوع الغاز والوحدات المستخدمة لقياس الحجم والضغط .

إسالة الغازات

الشروط: تطبيق ضغوط عالية و خفض درجة الحرارة. و العامل الحاسم في هذه العملية هو خفض درجة الحرارة .

والدرجة الحرجة لإسالة الغاز هي الدرجة التي يتم عندها إسالة الغاز والتي لايمكن عند درجات حرارة أعلى منها إسالة الغاز حتى لو استخدمت ضغوط عالية والضغط الحرج هو الضغط المقاس عند الدرجة الحرجة لإسالة الغاز وهو أقل ضغط يلزم لإسالة الغاز عند درجة حرارته الحرجة .

إسالة غاز CO_2 عند ضغوط ودرجات حرارة مختلفة :

درجة الحرارة oC	الضغط
20	56.5
10	44.4
-10	26.1
-50	6.7

تتكون الغازات من جزيئات صغيرة ومتباعدة كثيرا عن بعضها اذ يقدر معدل المسافة بين الجزيئات بعشرة امثال قطر الجزيئة . وتكون سرعتها مقاربة لسرعة الصوت في الهواء . ان تباعد جزيئات الغاز عن بعضها البعض بمسافات اكبر من اقطارهذه الجزيئات ادى الى انعدام الاحتكاك الداخلي بينها,

والى هذا السبب ايضا تعزى قابلية الغازات على الانكماش لكونها لاتمتلك شكلا محددا ولا حجما ثابتا , اذ تملا جزيئات الغاز كل انحاء الوعاء الذي توضع فيه.

الغاز المثالي: هو الغاز الذي تكون جزيئاته متناهية في الصغر ، تامة المرونة،ينعدم بينها الأحتكاك لأنها لاتؤثر في بعضها البعض بأية قوى. ان الغاز المثالي غير موجود في الحقيقة.

الغاز الحقيقي: هو الغاز الذي جزيئاته صغيرة ومتباعدة عن بعضها البعض. وعند الظروف الأعتيادية من ضغط ودرجة حرارة تقترب خواص الغاز الحقيقي من خواص الغاز المثالي.

النظرية الحركية للغازات :

تعتمد النظرية الحركية للغازات على الفرضيات الرئيسيه التي يمكن اجمالها في النقاط التالية:-

تتكون الغازات من جزيئات متناهية في الصغر (كتلة نقطية) أي انها تملك كتلة ولا تملك حجم.

اهمال القوى المؤثرة بين جزيئات الغاز، ماعدا لحظة التصادم.

تكون حركة الجزيئات عشوائية ومستمرة وبخطوط مستقيمة بين التصادمات

تكون جزيئات الغاز تامة المرونة ، وكذلك التصادم بين الجزيئلت يكون مرنا.

درجة حرارة الغاز هي المقياس لمتوسط الطاقة الحركية التي تمتلكها جزيئاته نتيجة لحركتها

عدد افوكادرو:تحتوي الحجوم المتساوية للغازات جميعها على نفس عدد الجزيئات بشرط ان تكون تحت نفس الظروف من ضغط ودرجة حرارة. لذلك فأن عدد افوكادرو من جزيئات الغاز تشغل نفس الحجم تحت نفس الظروف من ضغط ودرجة حرارة, وبالتحديد فان المول الواحد من اي غاز تحت الظروف القياسية من ضغط ودرجة حرارة سوف يشغل الحجم نفسه والذي مقداره 22.4 لتر.

NA= 6.022×1026 particle/ kg.mole

N= n NA

حيث ان:

عدد جزيئات الغازN

عدد المولاتn

عددافوكادروNA

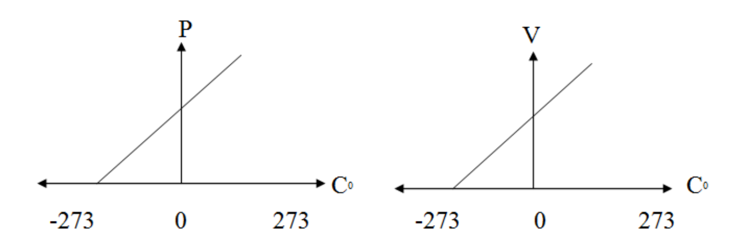
النون الغاز: يعتمد قانون الغاز على ثلاث متغيرات هي الضغط ودرجة الحرارة وعدد الجزيئات في وحدة الحجم .

عند تسخين كمية من غاز محبوس في وعاء مغلق(الحجم ثابت) فان ضغطها سوف يزداد زيادة خطية مع درجة الحرارة. ان العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة في هذه الحالة تكون علاقة خطية وكما مبين في الشكل (1) الذي يوضح ان امتداد الخط المستقيم سيقطع محور درجة الحرارة عند(-273 م0)

عند ثبوت حجم الغاز فان $P \alpha T$

$P = const.\ T$ ....(1)

اما عند تسخين نفس الكمية من الغاز تحت ضغط ثابت فان حجمه سيتغير خطيا مشابها الى التغير السابق وسنحصل على علاقة خطية بين حجم الغاز ودرجة الحرارة.



الشكل (1) يبين العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة

يبين الشكل (2) العلاقة بين حجم الغاز ودرجة الحرارة

ويوضح ان انكماش الغاز تحت ضغط ثابت سيصاحبه انخفاض في درجة الحرارة.

$$V \alpha T$$

عند ثبوت الضغط المسلط على الغاز (2)........... $V = const. T$

يمكن اعادة صياغة العلاقتين (1) و (2) بعلاقة واحدة

$PV = const. T$...........(3)

ان قانون الغاز المثالي ينطوي على قانونين ثانويين هما

1 - قانون بويل: هو حاصل ضرب (الضغط * الحجم) لكمية محدودة من غاز يجب ان تكون كمية ثابتة في حالة التمدد او الأنكماش بشرط ثبوت درجة الحرارة اي انه : $PV= constant$ (عند ثبوت درجة الحرارة)

2 - قانون شارل: عند ثبوت الضغط الغاز فان نسبة حجم كمية منه الى درجة حرارته المطلقة تبقى ثابتة في حالة التسخين او التبريد اي انه:

$\frac{V}{T} = \text{constant}$ (عند ثبوت الضغط)

ثابت الغاز:-

يمكن إيجاد الثابت العام للغازات من خلال تطبيق القانون العام للغازات

$PV = \text{constant} \times T$

وجد تجريبيا أن constant= nR

حيث أن عدد الجزيئات الكيلو غرامية (المولات) : n

ثابت العام للغازات :R

R = 8314 J/ kg. mole. K or R= 8.314 J/g. mole. K

الطاقة الداخلية للغاز:

يمكن التعبير عن ضغط الغاز بدلالة الكتلة ومربع معدل سرعة الجزيئات

PV = 1/3 Nmv2

PV = nRT

بما أن n= N/NA

إذا $PV = \frac{N}{N_A} R\,T$

R/NA = KB

نجد ان PV =NKBT

بالمقارنة مع معادلة الغازات العامة (قانون الغاز المثالي) $\frac{1}{3}Nmv2= NKBT$

الطاقة الحركية الكلية الانتقالية لجزيئة واحدة mv2 = 3KBT , $\frac{mv^2}{2} =$

$\frac{3K_B}{2}T$

الطاقة الحركية الكلية الانتقالية لجميع الجزيئات هي :

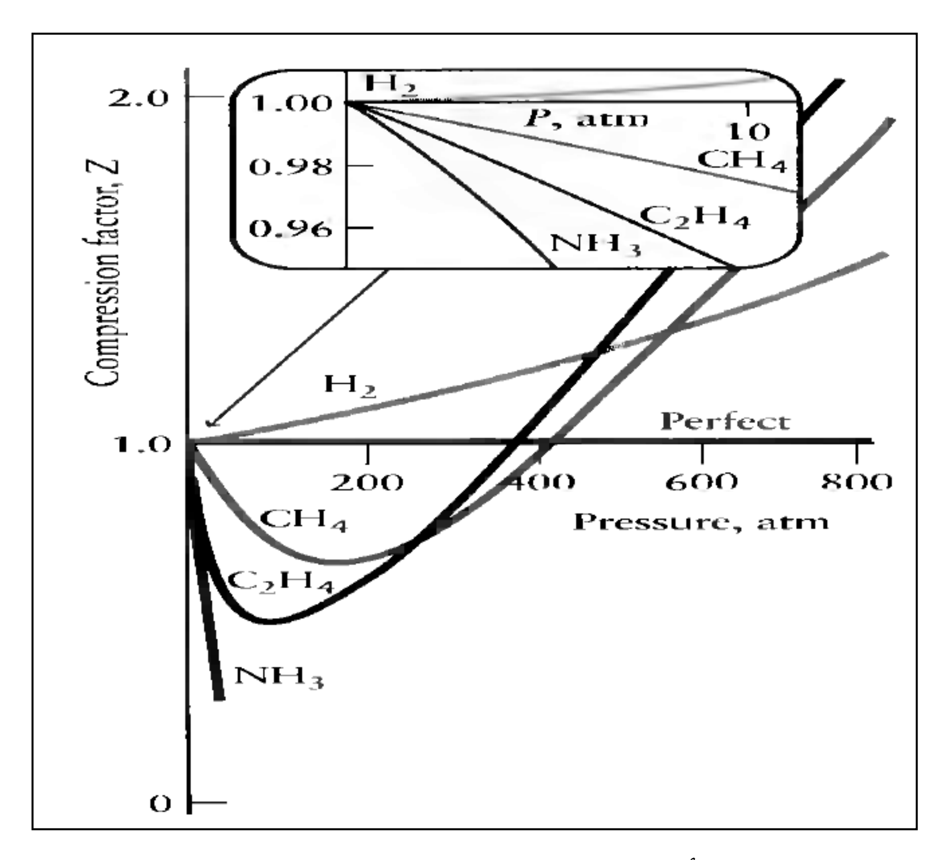
$$\frac{mNv^2}{2} = \frac{3\,N\,T\,K_B}{2}$$

الفصل الرابع
إسالة الغازات

حيود الغازات عن الغاز المثالي :

حسب فرضيات النظرية الحركية تم اهمال حجم الجزيئات بالمقارنة مع حجم الغاز الكلي، وعدم تجاذب الجزيئات مع بعضها البعض وإذا كانت جزيئات الغاز لا تجذب بعضها البعض فإن تسييل الغازات يصبح مستحيلا ، ولكن في الحقيقة يمكن لأي غاز أن يتحول إلى سائل باستخدام درجات الحرارة الواطئة والضغوط العالية. لاحظ الفيزيائي الألماني جوهانز وايدرك فان درفالز (1837-1923م) ضرورة إدخال متغيرين على معادلة الغاز المثالي لكي نستطيع أن نفسر حالة تسييل الغازات(لكي يصبح الغاز حقيقيا).

لقد ذكرنا سابقاً بأن قيمة $\frac{PV}{RT}$ تساوي واحدا للغاز المثالي وكما موضحة بالشكل ادناه وأفضل طريقة لتتبع هذ الحيود رسم العلاقة بين PV/nRT والتي تسمى بمعامل الإنضغاط (Compressibility Factor) ورمزه Z مقابل قيم الضغط المختلفة P حيث أن قيمة Z تساوي الواحد في حالة الغاز المثالي تحت جميع الضغوط ودرجات الحرارة ، أما بالنسبة للغازات الحقيقية فإنها تحيد عن الواحد زيادة أو نقصاً.



من الشكل يتبين لنا أن حيود الغازات الحقيقية يزداد عند زيادة الضغط و انخفاض درجة الحرارة .

معادلة فاندرفالز Vander Walls

ان المعادلة العامة للغازات تطبق على حالة الغاز المثالي والتي تاخذ الشكل

PV=nRT:

في حين الغاز الحقيقي لا تنطبق عليه شروط الغاز المثالي فهو يحيد عنها بعاملين جعلت من المعادلة اعلاه غير صحيحة وتحتاج الى التعديل وهناك اثنان كالاتي :

الحيود الناتج عن إهمال حجوم الجزيئات

الحجم المقاس Vmeas في $PV = nRT$ يمثل حاصل جمع حجم الجزيئات(nb) وهو الحجم المستبعد في قانون الغاز المثالي مضافاً إليه حجم الحيز الفارغ والخالي من الجزيئات والذي يسمى الحجم المثالي (Videal) : = .Vmeas

$$V_{meas} = V_{ideal} + nb$$

حيث (b) الحجم الذاتي لمول واحد من الجزيئات تعتمد قيمتها على طبيعة الغاز وهي ثابتة للغاز الواحد وتقدر من واقع النتائج التجريبية العملية و n عدد مولات الغاز، ويمكن وضع العلاقة أعلاه بالشكل التالي :

$$V_{ideal} = V_{meas} - nb$$

2- الحيود بسبب إهمال قوى التجاذب بين الجزيئات.

الضغط المثالي Pideal هو الضغط الناتج فيما لم يحدث تجاذب بين الجزيئات ، Pmeas الضغط الملاحظ أو المقاس في وجود تجاذب بين الجزيئات وهو أقل من الضغط المثالي المتوقع بمقدار $\triangle P$

$$P_{ideal} = P_{meas} + \triangle P$$

ويتناسب مقدار النقص في الضغط $\triangle P$ مع عدد الاصطدامات ومع قوة الإصطدام وكلاهما يتناسب مع التركيز $\frac{n}{V}$ ويحتاج الاصطدام الواحد جزيئتين اي 2($\frac{n}{V}$).

حيث a ثابت التناسب يعتمد على قوى التجاذب وهو ثابت للغاز الواحد وتقاس قيمته عمليا.

وبجمع هذه المصطلحات نحصل على معادلة فاندرفال

$$\triangle P = a \frac{n^2}{V^2}$$

$$(P_{meas} + a\frac{n^2}{V^2})(V_{meas.} - bn) = nRT$$

b , a ثابتا فاندرفالز وهما يعتمدان على نوع الغاز والوحدات المستخدمة لقياس الحجم والضغط .

إسالة الغازات

الشروط: تطبيق ضغوط عالية و خفض درجة الحرارة. والعامل الحاسم في هذه العملية هو خفض درجة الحرارة .

والدرجة الحرجة لإسالة الغاز هي الدرجة التي يتم عندها إسالة الغاز والتي لايمكن عند درجات حرارة أعلى منها إسالة الغاز حتى لو استخدمت ضغوط عالية والضغط الحرج هو الضغط المقاس عند الدرجة الحرجة لإسالة الغاز وهو أقل ضغط يلزم لإسالة الغاز عند درجة حرارته الحرجة .

مثال 1 : 1 مول من غاز الاوكسجين تشغل حجما قدره (6 L) وبفرض ثبوت درجة الحرارة عند 298.15 كلفن ، فما هو ضغط الغاز..

أ- على فرض انه غاز مثالي.

ب- على انه غاز فاندرفال (استعن بالجدول) لمعرفة الثوابت a و b

ج- لنفس المعطيات ابدل الاوكسجين بالنتروجين

مثال 2: احسب الضغط بنفس المعلومات اعلاه لغاز الهيدروجين.

الجدول يوضح قيم معاملات فاندرفال a و b

Gas	a ($L^2 \cdot atm \cdot mol^{-2}$)	b (10^{-2} $L \cdot mol^{-1}$)
ammonia	4.225	3.707
argon	1.363	3.219
benzene	18.24	11.54
carbon dioxide	3.640	4.267
chlorine	6.579	5.622
ethane	5.562	6.380
hydrogen	0.2476	2.661
hydrogen sulfide	4.490	4.287
oxygen	1.378	3.183
water	5.536	3.049

الغازات المضغوطة

(Compressed Gases)

الهدف : تخزين الغازات المضغوطة في المستشفيات والمراكز الصحية .

تعريف: الغازات المضغوطة ضرورية في كثير من مناحي الحياة سواء الصناعية أو الصحية .. البحثية ، وبما أن هذه المواد تعباء في اسطوانات تحت ضغط عالي جداً مما يجعل هناك خطورة كبيرة في حال تعرض هذه الأسطوانات لخلل سواء في جرم الأسطوانة او في المنظم وقد يصل الخلل إلى إحداث انفجار الأسطوانة وحودث أضرار كبيرة في الأرواح والممتلكات، وللحفاظ على سلامة الحاويات ضمن نطاق العمل الأمن قامت الجهات العلمية والبحثية والجهات المصنعة بوضع إجراءات وتعليمات الأمن والسلامة لهذه المواد للوقاية من مخاطرها والاستفادة منها بالقدر الكافي وبكفائة عالية بعيداً عن مخاطرها.

تطبيق هذه الإجراءات :

تطبق على مخازن الغازات المضغوطة المستخدمة في المستشفيات .

تصنف الغازات المضغوطة :-

تصنف في التصنيف العالمي رقم (2) وتتكون من:

2-1غازات قابلة للاشتعال

2-2غازات غير قابلة للإشتعال.

شروط المخزن:-

أن يكو ن مبنى المخزن مستقل بعيداً عن موقع العيادات والمرضى المنومين .

وضع علامات الخطورة الخاصة بالغازات المخزنة على مخزن هذه المواد مثل : احذر مخزن للغازات المضغوطة (اكسجين..) – يمنع التدخين أو إشعال اللهب (توضع الإشارة).

أن يكون المخزن جاف خالي من الرطوبة لحفظ الأسطوانة وأجهزة الأمان من الصداء مما يعرضها للخطر.

أن تكون التمديدات الكهربائية محمية (في مواسير عازلة أو داخل الجدار) وتكون الأفياش واللمبات لا يصدر عنها شرر أو حرارة مقاومة للإنفجار.

توفير التهوية المناسبة التي تعمل على تجديد الهواء 10 مرات في الساعة (10times/hr).

إجراءات التخزين : -

- تحفظ بعيداَ عن مصادر الإشتعال واللهب ، والمصادر المؤكسدة .

توضع في مكان أمن لمنعها من السقوط.

مراقبة الحاويات بصفة مستمرة لتفادي التسربات.

عدم تعريض المواد المخزنة لأشعة الشمس والحرارة .

الإقلال ما أمكن من حجم المواد المخزنة وبما يتلاءم والإحتياج.

لا يجوز إعادة طلاء(الحاويات)الأسطوانات إلا عن طريق المورد.

التأكد من مطابقة البيانات المدونة على جسم الاسطوانة مع محتوياتها.

حماية الصمامات والمنظمات وأدوات القياس والتوابع الأخرى من العبث والتلف .

تجنب تخزينها في الدهاليز والأقبية.

لا تنزع غطاء الأسطوانة (واقي الصمام) إلا في حالات الإستعمال.

ألا تزيد حرارة المخزن أو تعرض الأسطوانة عن 125 ف (فهرنهيت).

تحفظ أسطوانات الأكسجين بعيداً عن أسطوانات الغازات الأخرى القابلة للإشتعال بمسافة لا تقل عن (20) قدم أو بناء جدار من الطوب الأسمنتي بارتفاع (5) أقدام.

الالتزام بالألوان التي تميز أسطوانات الغاز .

تحفظ الأسطوانات في مكان جيد التهوية بعدياً عن مصادر الشرر والاشتعال ومصادر الحرارة.

تخزن الاسطوانات بشكل رأسي وأن تكون محكمة الغلق .

تخزن الاسطوانات التي تحتوي على نفس الغازات عند تخزينها في موقع واحد في مجموعات منفصلة مثل : قابلة للإشتعال ، مؤكسدة ، سامة ، مواد أكالة 0كما يمكن تخزين الغازات الخاملة(INERT GAS) مع أي مجموعة من الغازات المضغوطة.

توضع في مكان أمن لمنعها من السقوط.

يكتب اسم الغاز على الأسطوانة مثل : أكسجين ، وشعار الخطورة .

تخصيص منطقة داخل المخزن للأسطوانات الفارغة..

لاتخزن الاسطوانات في الممرات أو الطرق أو المصاعد..الخ.

لا يخزن مع الاسطوانات مواد قابلة للاشتعال (مواد بترولية ..) أو مواد قابلة للاحتراق (أخشاب ، قماش ، ورق ..).

نقل اسطوانات الغازات المضغوطة :-

أن تكون الناقلة مرخص لها .

2- تجهز الناقلة بالعلامات والإشارات التحذيرية نموذج رقم – 1 بحيث تتضمن الأتي :-

العلامة التحذيرية للمادة المنقولة نموذج رقم – 2 .

اسم المادة المنقولة .

رقم الأمم المتحدة.

رمز حالة الطوارئ.

شعار الجهة المنتجة وأسمها أو وكيلها المحلي.

اسم وهاتف الجهة الناقلة أو الخبير الذي يمكن الاتصال به عند الطوارئ.

3- تمييز كل نوع من المواد على حدة إذا كانت الناقلة تحمل أكثر من نوع من المواد الخطرة بحيث لا تتأثر المواد المنقولة عند النقل .

4- يجرى الكشف والفحص الفني للناقلة بصفة مستمرة للتأكد من تجهيزاتها التالية -:

الدوائر الكهربائية.

سلامة الخزان أو الحاويات.

الكفرات الخاصة بالناقلة.

سلامة الهيكل.

الأنوار الأمامية الخلفية والجانبية.

العلامات التحذيرية للمواد المنقولة.

مكابح الناقلة.

5- أن يزود المرخص له بالنقل قائد الناقلة المعلومات التالية :--

1- تحديد الإجراءات المطلوب اتخاذها عند الطوارئ .

2- كافة المعلومات المتعلقة بالمواد المنقولة .

3- وصف المخاطر التي يمكن أن تنشا وتدابير السلامة المطلوب.

6- السائقين :-

أن يكون السائق مدرب على كيفية التعامل مع المواد الخطرة المراد نقلها والإجراءات التي يجب اتخاذها عند الطوارئ.

التأكد من سلامة الناقلة.

التأكد من وضع العلامات والإشارات على الناقلة.

الالتزام بالسرعة النظامية.

عدم التدخين أو إشعال اللهب أثناء القيادة أو بالقرب من الناقلة.

إيقاف محرك الناقلة عند التحميل والتنزيل أو التزود بالوقود .

وضع المصدات عند وقوف الناقلة .

ند تحريك الأسطوانات من موقع لآخر :-

عدم دحرجتها أو رميها أو اصطدامها مع بعضها أو مع أسطح صلبة.

استخدم العربة المناسبة لنقل الأسطوانات المزودة بمثبت للاسطوانة كما هو موضح في الصورة أدناه .

اترك غطاء حفظ الصمام وأجهزة الأمان على الأسطوانة . لحفظه من التلف أثناء نقلها أو تحريكها .

تعليمات عامة :-

لا تستخدم الغازات المضغوطة إلا للأغراض والأهداف المحددة للإستخدام.

عند وجود خلل في الأسطوانة سواء جرم الأسطوانة أوالصمام وأجهزة التنظيم يتم إصلاحه عن طريق الوكيل .

استخدم المنظم الملائم للأسطوانات ، والتأكد من سلامة المنظم قبل بدء العمل.

إقراء المعلومات المدونة وإجراءات السلامة الخاصة بالأسطوانة .

الغازات المستخدمة في المستشفيات :-

غاز النيتروجين(NITROGEN): يعتبر من الغازات الخاملة، غير سام ولا يشتعل، لكن خطورة هذا الغاز تكمن في وجود في الأسطوانة تحت ضغط يتجاوز 2000PSI ، يقلل نسبة الأكسجين في الهواء عند تسرب الغاز خارج الأسطوانة في المواقع المغلقة ويؤدي في التراكيز العالية إلى إختناق وصعوبة في التنفس ، لذا يجب استخدام التهوية الكافية التي تعمل على تجديد الهواء في حالة وجود تسربات ، ويجب استخدام جهاز لملاحظة نسبة الأكسجين في الهواء الخارجي.

غاز الأكسجين (OXYGEN) : من الغازات المؤكسدة لا يشتعل لكنه يساعد على الاشتعال ، يعباء في الأسطوانات تحت ضغط عالي ، يعمل على إزاحة الأكسجين من الهواء.

ملاحظة :

يضع شعار المواد المؤكسدة(اللون الأصفر) ذات الفئة الخامسة   في التصنيف الدولي إلى اسطوانات

الأكسجين إضافة إلى شعار الغاز من حيث قابليته للإشتعال من عدمه حسب ما هو موضح في شعار خطورة الغاز .

يصنف الأكسجين من ضمن الغازات المضغوطة الغير قابلة للإشتعال حيث يعمل على تزويد منطقة الحريق بالأكسجين مما يؤدي إلى استمرارها.

ملاحظة : يمكن البحث عن إجراءات السلامة الخاصة بالغاز عن طريق الإنترنت في موقع (MSDS).

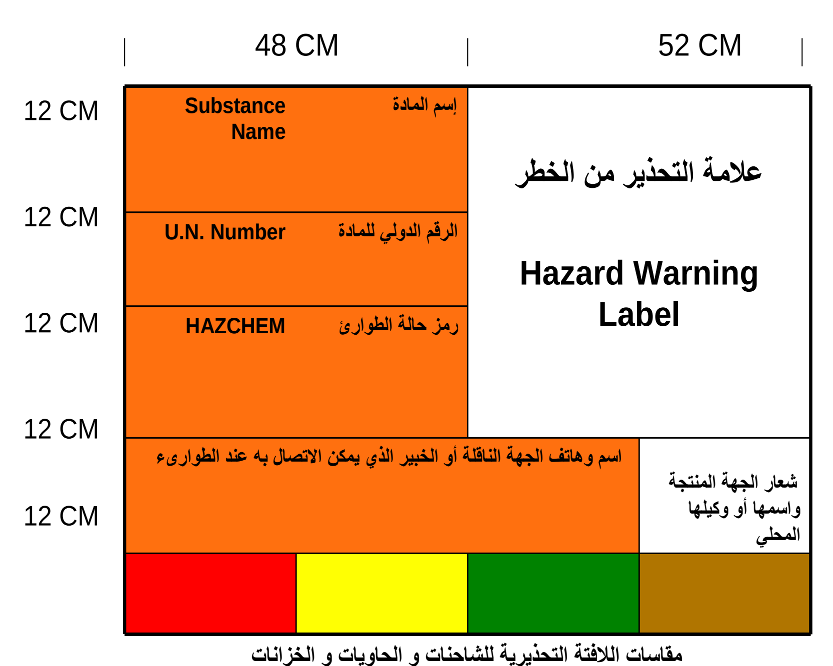
فمثلاً البحث عن مادة الأكسجين ، فيتم كتابة الجملة التالية :-

(MATERIAL SAFETY DATA SHEET FOR OXYGEN)

نموذج رقم (1) :

مواصفات اللافتات التحذيريه

Specification Hazard Warning Panel



مقاسات اللافتة التحذيرية للشاحنات و الحاويات و الخزانات

Size of Hazard Warning Panels for Tankers, Containers & Tanks

شعار الخطورة:-

غازات مضغوطة لا تشتعل	غازات سامة	غازات قابلة للإشتعال
غازات مضغوطة	مواد مؤكسدة	يمنع التدخين أو إشعال اللهب





تثبيت الأسطوانات عند الإستخدام





ربط الأسطوانات بسلاسل لحفظه امن السقوط والإرتطام بالأرض



تحريك الأسطوانات من موقع لآخربواسطة عربة مخصصة لذلك

الفهرس

قائمة المحتويات